Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

151. BAND, 2. HEFT

MIT 15 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 11. MAI 1956)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1956

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Band 151 — Heft 2

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen

Seite

Blasius, E., und **G. Olbrich,** Komplexon-Austauscherharze, Herstellung und analytische Verwendung. Mit 2 Textabbildungen 81

Hahn, H., und **F. Burow,** Über eine konduktometrische Methode zur Bestimmung freier Säuren in Gegenwart von zur Hydrolyse neigenden Metallsalzen. I. Mitteilung. Über die Bestimmung von freier Schwefelsäure in Anwesenheit von Titan(IV)-, Chrom(III)- und Eisen(III)-sulfat. Mit 4 Textabbildungen 91

Hahn, H., und **W. Kleinwort,** Über eine indirekte polarographische Methode zur Bestimmung von Mikromengen Selen. Mit 1 Textabbildung 98

Hahn, M., J. Kolšek und **M. Perpar,** Beitrag zur photometrischen Bestimmung von Antipyrin mit p-Dimethylaminobenzaldehyd. Mit 2 Textabbildungen 104

Bhaduri, A. S., Salicylhydroxamic Acid as an Analytical Reagent. Part I — Gravimetric Estimation of Cadmium, Uranium and Vanadium 109

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Komplexon-Austauscherharze, Herstellung und analytische Verwendung

Von

E. Blasius und G. Olbrich

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 13. Februar 1956)

Ein wesentlicher Vorteil in den Eigenschaften der Ionenaustauscher gegenüber anderen für die Chromatographie verwendeten Adsorbentien liegt in der selektiven Bindung gleichsinnig geladener Ionen, d. h. der ausschließlichen Bindung von Kationen an Kationenaustauscher und von Anionen an Anionenaustauscher. Die Trennung gegensinnig geladener Ionen ist demnach sehr einfach.

Die Trennung gleichsinnig geladener Ionen mit Hilfe von Ionenaustauschern macht demgegenüber jedoch größere Schwierigkeiten. Sie läßt sich u. a. mit Hilfe der Austauscherchromatographie, mit ionenspezifischen Harzen, durch Ausfällung eines Ions auf dem Austauscher und bei sehr großen Unterschieden der Ionenradien mehr oder weniger gut durch den sogenannten Ionensiebeffekt erzielen.

Der Trenneffekt bei der chromatographischen Methode ist auf einen vielstufigen Sorptions- und Desorptions-Vorgang auf dem Adsorbens zurückzuführen. Hierbei sind die Affinitätsunterschiede der zu trennenden Substanzen von ausschlaggebender Bedeutung.

Bei der Verwendung komplexwirksamer Harze, die einerseits die Eigenschaften der Komplexone (Ausbildung unterschiedlich starker Kationenkomplexe), andererseits die Eigenschaften chromatographischer Adsorbentien in sich vereinigen, sind gesteigerte Trenneffekte zu erwarten.

Während zur Gruppentrennung der Alkalien von den Erdalkalien bzw. anderen mehrwertigen Ionen Harze starker Komplexbildungstendenz notwendig sind, werden andererseits zur Trennung chemisch ähnlicher Ionen schwächere Komplexbildner, bei denen die relativen Unterschiede der Komplexbildungskonstanten größer sind, günstiger sein.

Die analytische Verwendungsmöglichkeit mit komplexbildenden Substanzen wie Citronensäure[7, 8] und Äthylendiamintetraessigsäure [9, 10] beladener stark basischer Anionenaustauscher wurde von Samuelson[7–10] aufgezeigt. Der Autor führte Trennungen der Alkalien von Erdalkalien

und anderen höherwertigen Kationen durch. Eine besondere Versuchsanordnung erlaubte die anschließende maßanalytische Bestimmung der Alkalien.

Der Einschluß einer komplexbildenden Substanz bzw. ihre Verankerung als Bauelement in das Harzskelett bringt einige Vorteile. Unter anderem bedarf der Austauscher keiner Vorbeladung mit komplexwirksamer Substanz und kann, je nachdem ob das gebundene Ion gesondert bestimmt oder nur abgetrennt werden soll, nach ein- bzw. mehrmaligem Gebrauch durch einen einfachen Regenerationsprozeß einer neuen Verwendung zugeführt werden.

Die Herstellung komplexwirksamer Harze auf dieser Grundlage ist u. a. von Klatschko[4], Gregor[2] und H. v. Lillin[5] beschrieben worden. Das Interesse der Industrie an Austauscherharzen dieser Art wurde durch die Anmeldung mehrerer Patente bekundet[6, 12]. Analytische Anwendungsmöglichkeiten sind uns nicht bekannt geworden.

1. Einschlußverbindungen

Wie unsere Versuche zeigten, führt allgemein der Einschluß von Komplexonen vom Typus der Iminodiessigsäure zu wenig geeigneten Produkten geringer Kapazität. Als harzbildende Bestandteile wurden Resorcin bzw. Phenol bzw. Anilin und Formaldehyd verwendet. Nur die o-Cyclohexandiamintetraessigsäure erwies sich für den Einschluß als etwas besser geeignet. Ein Harzkörper aus dieser Säure, Resorcin und Formaldehyd ließ die Trennung analytischer Mengen Erdalkalien von Alkalien zu. Die Einstellung der Gleichgewichte erfolgte jedoch langsam.

2. Komplexone als Bauelement

Von den bi- und polyfunktionellen Substanzen wurden die Anthranilsäurediessigsäure und die bisher nicht bekannte, neu hergestellte m-Phenylendiamintetraessigsäure näher untersucht. Ein Kondensat aus Anthranilsäurediessigsäure[13], Resorcin und Formaldehyd im Ausgangsverhältnis 1:3:5 erlaubte die Trennung analytischer Mengen Mg von Li. Zur Erzielung einer ausreichenden Kapazität des Harzes (etwa 2,5 mÄqu/g bei 100° C getrocknetes Harz) erwies sich eine Vorbehandlung mit verdünnter Natronlauge als günstig, wobei eine Volumenzunahme erfolgte. Eine gleiche Behandlung führten auch E. Jenckel und H. v. Lillin[3, 5] bei einem analogen Harzkondensat durch, bei welchem anstatt des Diessigsäurederivates die unsubstituierte Anthranilsäure Verwendung fand.

Versuche zur Herstellung von N-Polyessigsäuren der Phenylendiamine konzentrierten sich vorwiegend auf die o- und m-Phenylendiamintetraessigsäuren. Während die Substitution des o-Phenylendiamins mittels

Monochloressigsäure in jedem Falle zu Chinoxalinkörpern führte, ließ sich die m-Phenylendiamintetraessigsäure auf diesem Wege in guter Ausbeute herstellen.

a) Darstellung der m-Phenylendiamintetraessigsäure

18 g m-Phenylendiamin-dihydrochlorid (0,1 Mol) wurden in eine Lösung von 50 g Monochloressigsäure eingetragen, die vorher mit 20%iger Natronlauge in der Kälte neutralisiert worden war. Zu der auf dem Wasserbad erhitzten Lösung wurden aus einer Bürette 24 g Natriumhydroxyd (0,6 Mole) in Form einer konzentrierten Lösung allmählich zugegeben, so daß die Lösung jederzeit annähernd neutral reagierte. 0,2 Mole Natriumhydroxyd waren zur Freisetzung der Base m-Phenylendiamin erforderlich und wurden sofort aufgenommen. 0,4 Mole NaOH dienten zur Neutralisation des im Verlaufe der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoffes. Sie wurden ziemlich rasch, etwa innerhalb einer halben Stunde, aufgenommen. Die Lösung wurde noch 15 min auf dem Wasserbad erhitzt und in noch heißem Zustande mit 60 g 25%iger Salzsäure versetzt. Die m-Phenylendiamintetraessigsäure fiel allmählich als dicker Kristallbrei aus. Sie wurde abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und mehrfach aus Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute betrug etwa 70% der Theorie.

Die m-Phenylendiamintetraessigsäure ist in reinem Zustand farblos bis schwach gelb. Sie schmilzt unter Zersetzung zwischen 203—206° C, ist in kaltem Wasser wenig, in heißem beträchtlich löslich. Sie ist nicht in der Lage, mit Säuren Salze zu bilden.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

	C	H	N	in %
gefunden:	49,60	4,78	8,12	
	49,34	4,83	8,32	
	49,58	4,70	8,15	
berechnet:	49,41	4,74	8,23	

b) Die Komplexbildungsfähigkeit der m-Phenylendiamintetraessigsäure

Zur Messung der Komplexbildungsfähigkeit der m-Phenylendiamintetraessigsäure wurde nach G. SCHWARZENBACH[11] verfahren, indem einerseits die Neutralisationskurve der reinen Säure und andererseits die Neutralisationskurven der Säure in Gegenwart von Metall-Ionen potentiometrisch aufgenommen wurden.

Zur Neutralisation der m-Phenylendiamintetraessigsäure diente 0,1 n carbonatfreie Kalilauge, die 0,1 n KCl enthielt. Die Gesamtkonzentration der titrierten Säure betrug 10^{-3} Mole je Liter. Die in Form ihrer Chloride vorliegenden Metall-Ionen hatten eine Konzentration von 10^{-2} Mole je Liter.

Als Lösungsmittel diente CO_2-freie 0,1 n KCl-Lösung. Bei Zusatz der Metallchloride wurde weniger Kaliumchlorid verwandt, so daß die Cl-Konzentration stets 0,1 n betrug. Die Aufnahme sämtlicher Neutralisationskurven geschah mit einem Philips-p_H-Meßgerät (Typ GM 4491), welches eine p_H-Messung bis zu einer Genauigkeit von 0,01 zuläßt.

Als Indicatorelektrode wurde eine Glaselektrode, als Vergleichselektrode eine Kalomelelektrode benutzt.

Das Volumen der Lösung betrug bei Titrationsbeginn 100 ml und änderte sich während der Neutralisation nur unwesentlich. Die Zugabe der etwa 4 ml Neutralisationsflüssigkeit erfolgte aus einer Mikrobürette. Die Temperatur der vorliegenden Lösungen betrug 20° C. Für eine sorgfältige und schnelle Durchmischung der Lösung sorgte ein elektromagnetischer Rührapparat.

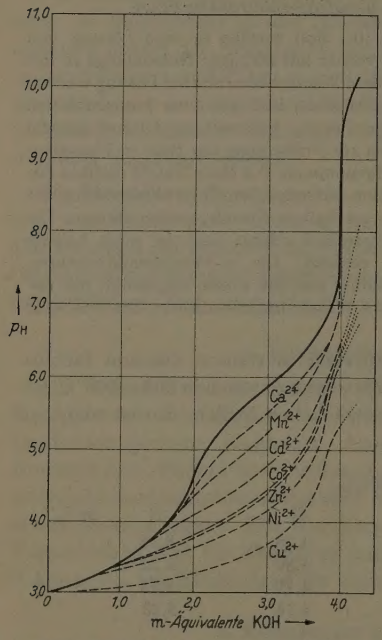


Abb. 1. Neutralisationskurven der m-Phenylendiamintetraessigsäure in reinem Wasser und in metallsalzhaltigen Lösungen

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abb. 1 graphisch dargestellt. Auf der Ordinate des Diagramms sind die gemessenen p_H-Werte und auf der Abszisse die der Lösung zugegebene Menge Base in m-Äquivalenten aufgetragen.

Die ausgezogene Kurve zeigt die Neutralisaton der m-Phenylendiamintetraessigsäure ohne Zusatz von Fremdkationen. Der Verlauf dieser Kurve läßt zwei Sprünge erkennen. Der erste tritt nach Zusatz von zwei m-Äquivalenten Base auf. Er ist deutlich, aber nicht sehr kräftig ausgeprägt. Der zweite, nach Zusatz von vier m-Äquivalenten auftretende Sprung ist sehr steil. Er entspricht der vollständigen Neutralisation der Säure.

Aus dieser Neutralisationskurve läßt sich ersehen, daß je zwei Protonen der vierbasischen Säure ziemlich gleichzeitig austreten. Infolge des räumlich großen Abstandes beeinflussen sich die beiden Iminodiessigsäuregruppen nur wenig.

Die in Gegenwart von Lithium-Ionen aufgenommene Neutralisations-Kurve deckt sich mit der ausgezogenen Kurve. Es vollzieht sich also keine Komplexbildung. Da die anderen Alkalien noch eine geringere Komplexbildungstendenz besitzen als Lithium, darf man schließen, daß die m-Phenylendiamintetraessigsäure nicht befähigt ist, mit den Alkalimetallen eine erkennbare Komplexbildung einzugehen.

Wird die Neutralisation der m-Phenylendiamintetraessigsäure in Gegenwart von Calcium-Ionen aufgenommen, so ist eine Erniedrigung gegenüber der ausgezogenen Neutralisationskurve zu beobachten. Die Kurven von Mg^{2+}, Sr^{2+} und Ba^{2+} liegen dicht bei der des Calciums, die deshalb allein in die Abbildung eingezeichnet wurde. Jedoch konnte eine steigende

Komplexbildungsfähigkeit der Metalle in der Reihenfolge Ba^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+} u. Ca^{2+}, analog wie bei den meisten Komplexonen, festgestellt werden.

Die unteren Kurven zeigen eine deutliche Steigerung der Komplexbildungsfähigkeit in nachstehender Reihenfolge:

$$Mn^{2+},\ Cd^{2+},\ Co^{2+},\ Ni^{2+},\ Zn^{2+},\ Cu^{2+},$$

wie sie auch bei den bekannten Komplexonen vorliegt.

Die Komplexbildung der m-Phenylendiamintetraessigsäure mit drei- und vierwertigen Kationen wurde nicht gemessen, da ein Zusatz ihrer meist sauer reagierenden Chloride eine exakte Aufnahme der Neutralisationskurven nicht gestattet. Die Ausbildung starker Komplexe höherwertiger Metall-Ionen (Al^{3+} und Th^{4+}) zeigte sich jedoch bei dem später beschriebenen Kationenaustauscherharz. Diese Kationen wurden in einer Austauschersäule quantitativ abgefangen. Die entstandenen Metallkomplexe zeigten selbst in mäßig saurer Lösung (0,01 n Salzsäure) eine hohe Beständigkeit.

Aus der Lage der Neutralisationskurven ist zu erkennen, daß die m-Phenylendiamintetraessigsäure für zahlreiche Metalle ein starker Komplexbildner ist. Die Metallkomplexe erreichen jedoch nicht die Stabilität der entsprechenden Komplexe der Äthylendiamintetraessigsäure bzw. der o-Cyclohexandiamintetraessigsäure.

c) Herstellung des m-Phenylendiamintetraessigsäureharzes

3,4 g m-Phenylendiamintetraessigsäure wurden in der Kälte in einer Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 8 ml Wasser gelöst, und hierin wurden 4 g Resorcin bis zur Lösung verrieben. Die erhaltene Lösung wurde mit 6 g 35%iger Formaldehydlösung versetzt und nach gutem Durchmischen unter Bedeckung etwa 1 Std stehen gelassen, wobei ihre Viscosität zunahm. Anschließend wurde langsam auf dem Wasserbad erwärmt, bis die rotbraune, viscose Lösung zu einem festen Harzgel erstarrte. Dieser Prozeß erforderte etwa 20—30 min. Es erwies sich als zweckmäßig, während des Erstarrungsprozesses die noch weiche Masse mit einem Holzpistill zu einer mäßigen Korngröße zu verreiben. Anschließend wurde durch Sieben eineKorngröße von 0,25—0,75 mm ⌀ ausgewählt. Diese Siebfraktion wurde etwa 2 Std bei 70° C getrocknet. Das Harz wurde etwa 8 Std in einer Säule unter langsamer Durchlaufgeschwindigkeit mit einer 1 n NaOH-Lösung, dann in der gleichen Weise mit 2 n Salzsäure und abschließend mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Durchlaufes gewaschen. Das Harz lag nun in seiner Säureform vor und fand in diesem Zustand Verwendung.

Um die Beständigkeit des Austauschers zu prüfen, wurden sowohl bei dem frisch hergestellten als auch bei dem gebrauchten Harz Stickstoff-Bestimmungen durchgeführt. Sie zeigten, daß der Anteil der m-Phenylendiamintetraessigsäure in dem Harzskelett und demnach die Kapazität konstant blieb. Für die verschiedenen Ansätze schwankten diese Werte zwischen 1,8—2,2% Stickstoffgehalt, was einem Anteil von etwa 22—26% m-Phenylendiamintetraessigsäure, bezogen auf das getrocknete Harz, entspricht. Die Kapazität läßt sich jedoch nicht voll ausnutzen. Sie beträgt etwa 0,5 mÄqu/g getrockneten Harzes.

d) Analytische Verwendung des Austauscherharzes

α) Trennung und Bestimmung des Systems Alkali-Ion/Kupfer- und Nickel-Ion

Die apparative Anordnung entspricht im Prinzip der von Samuelson[7–10] angegebenen (Abb. 2).

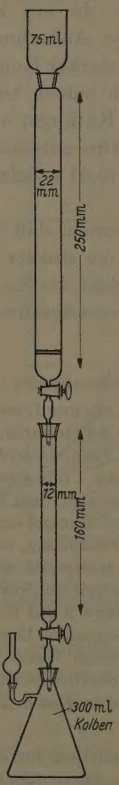


Abb. 2
Austauscherapparatur

Die obere Säule der Doppelsäulenapparatur hat eine Länge von 250 mm und einen Durchmesser von 22 mm. Die Abmessungen der unteren Säule betragen 12 × 160 mm.

Die obere Säule wurde mit dem in seiner Säureform vorliegenden Komplexonaustauscher gefüllt. Die untere Säule diente zur Aufnahme eines stark basischen Austauscherharzes in Hydroxylform (Dowex 2 oder Permutit ES). Die Vorbereitung dieses Anionenaustauschers erfolgte in der von D'Ans u. Blasius[1] beschriebenen Weise.

Zur Anwendung gelangte jeweils eine Lösung der Metallchloride, die je ein m-Äquivalent an Schwermetall und Alkalimetall enthielt.

Das Gesamtvolumen der Lösungen, die in den der Doppelsäule aufsitzenden Trichter einpipettiert und anschließend durchgemischt wurden, betrug 20 ml.

Da sämtliche Metalle, auch die zur Komplexbindung nicht befähigten sowohl mit dem Komplexbildner als auch mit dem Resorcin Salze bilden, wurde zur Ablösung der nur salzartig und nicht komplexgebundenen Metalle mit einer schwachen Säure nachgewaschen. Die Stärke der Säure wurde so gewählt, daß in ihrem Medium die Komplexe nicht oder nur sehr langsam zerfielen. 0,01 n Salzsäure erwies sich am geeignetesten. Die zugesetzte Säure beeinflußte das Analysenergebnis nicht, da die H-Ionen von dem nachgeschalteten Anionenaustauscher zu Wasser umgesetzt werden. Bei der Anwendung der sehr verdünnten Säure war die Kapazität des Anionenaustauschers groß genug, um die Wasserstoff-Ionen abzufangen.

Um dem System die Ausbildung der Komplexe zu erlauben, betrug die Durchlaufgeschwindigkeit anfangs 1,5—2 ml/min, nach Ablauf von etwa 50 ml Flüssigkeit 3 ml/min. Bei Erhöhung der Durchlaufgeschwindigkeit

bestand die Gefahr, daß auch komplexbildende Kationen durch die obere Säule brachen und sich als Hydroxyde auf dem Anionenaustauscher festsetzten. Das Titrationsergebnis erfuhr jedoch dadurch keine Beeinflussung, da die Schwermetallhydroxyde nicht abgewaschen wurden. In jedem Fall ließ sich nach Durchführuug der Trennung der Hydroxydniederschlag durch 2 n Salzsäure vom Anionenaustauscher ablösen.

Die abgelaufene Menge Alkalihydroxyd wurde anschließend mit 0,1 n Salzsäure gegen Methylrot titriert.

Nach Auseinandernehmen der Doppelsäule wurde das komplexgebundene Schwermetall mit etwa 120 ml 2 n Salzsäure in einer Zeit von etwa 20 min eluiert. Im Eluat wurden die Metalle komplexometrisch bestimmt. Nach diesem Elutionsvorgang wurde das Harz mit etwa 200 ml Wasser in schnellem Durchlauf bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Dieser Prozeß dauerte nur wenige Minuten. Die Dauer der Analysen betrug 60—80 min, das Endvolumen 150—200 ml.

Die Ergebnisse sind aus folgender Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1

Cu	Ni	Li	Na	K	Im Durchlauf best. Menge Alkali in mÄ	Im 2 n salzsauren Eluat best. Met. in mÄ	Fehler in % bezogen auf Alkali
1		1			1,002	1,001	+ 0,2
1		1			1,002	1,003	+ 0,2
1			1		1,003	1,002	+ 0,3
1			1		1,000	1,004	± 0,0
1				1	1,002	1,003	+ 0,2
1				1	1,001	0,996	+ 0,1
	1	1			0,998	0,997	— 0,2
	1	1			1,004	0,999	+ 0,4
	1		1		0,998	1,003	— 0,2
	1		1		1,003	1,004	+ 0,3
	1			1	0,997	0,996	— 0,3
	1			1	0,999	1,002	— 0,1

Die Regeneration des Anionenaustauschers ist nicht nach jeder Analyse erforderlich. Erst nach Erschöpfung der Kapazität, bei den verwendeten Alkalimengen nach Durchführung von etwa drei bis fünf Analysen, war eine Regeneration erforderlich.

β) Trennung und Bestimmung des Systems Erdalkali-Ion/Kupfer-Ion

Diese Trennung beruht auf dem gleichen Prinzip wie die der Alkali-Ionen von den mehrwertigen Kationen. Infolge der Schwerlöslichkeit einiger Erdalkalihydroxyde ist es jedoch nicht möglich, diese nach Ionenumtausch mittels eines Anionenaustauschers titrimetrisch zu

bestimmen. Auf dem nachstehend beschriebenen Wege läßt sich aber eine einfache und quantitative Trennung dieses Systems durchführen.

Das Erdalkali-Ion läßt sich im Durchlauf, das Kupfer-Ion im 2 n salzsauren Eluat bestimmen.

Die Versuchsapparatur bestand aus einer Austauschersäule mit den Abmessungen 22 × 250 mm. Sie wurde mit dem in seiner Säureform vorliegenden Komplexonaustauscher gefüllt. Eine Regeneration des Harzes war nicht erforderlich, da nach der Elution des Kupfers mit 2 n Salzsäure dieses in seiner gebrauchsfertigen Form vorlag. Danach war lediglich ein kurzes Auswaschen des Harzes mit Wasser bis zur neutralen Reaktion notwendig. Dieser Prozeß erforderte nur wenige Minuten.

Zur Verwendung gelangte jeweils eine Lösung, die je 1 m-Äquivalent Kupfer- und Erdalkalichlorid enthielt. Das Gesamtvolumen der Lösungen, die in den der Doppelsäule aufsitzenden Trichter einpipettiert und anschließend durchgemischt wurden, betrug 20 ml. Die Durchführung der Versuche erfolgte in der gleichen Weise, die schon bei der Abtrennung der Alkali-Ionen von den mehrwertigen Kationen beschrieben wurde. Die Bestimmungen der Erdalkali- und der Kupfer-Ionen erfolgten komplexometrisch.

Tabelle 2

Cu	Mg	Ca	Ba	Sr	Im Durchlauf best. Menge Erdalk. in mÄ	Im 2 n salzsauren Eluat best. Kupfer in mÄ	Fehler in % auf Erdalkali berechnet
1	1				1,003	0,997	+ 0,3
1	1				1,002	0,997	+ 0,2
1		1			1,004	0,998	+ 0,4
1		1			0,998	1,003	— 0,2
1			1		1,003	1,003	+ 0,3
1			1		1,000	0,996	± 0,0
1				1	0,999	1,002	— 0,1
1				1	1,001	0,998	+ 0,1

γ) Trennung und Bestimmung des Systems Kobalt-Ion/Nickel-Ion

Dieser Versuch ist ein gutes Beispiel für die Trennungsmöglichkeit von Ionen, bei denen nur geringe Unterschiede in der Komplexbildungsfähigkeit bestehen. Co^{2+} und Ni^{2+} lassen sich auf dem m-Phenylendiamintetraessigsäureharz einfach und quantitativ durch Elution mit Salzsäure bestimmter Konzentration trennen.

Die bekannten Methoden, ebenfalls auf der unterschiedlichen Beständigkeit oder Löslichkeit von Komplexen dieser Metalle mit anorganischen und organischen Reagentien beruhend, lassen keine praktische Wiedergewinnung der Metalle zu, da diese in nur sehr umständlicher Weise aus den entsprechenden Komplexen möglich ist.

Die Versuchsapparatur bestand aus einer Austauschersäule von 95 cm Länge und 11 mm Weite, die mit dem Komplexonaustauscher in der Säureform gefüllt wurde. Der Säule war ein mit Normalschliff versehener Trichter aufgesetzt. Eine Regeneration des Harzes erübrigt sich, da dieses nach der Elution des Nickels mit 2 n Salzsäure in seiner gebrauchsfertigen Form vorliegt. Lediglich ein kurzes Auswaschen des Harzes mit Wasser bis zur neutralen Reaktion nach Beendigung des Elutionsvorganges war notwendig. Dieser Prozeß erforderte nur wenige Minuten.

Zur Durchführung der Trennung gelangte eine Lösung der Metallchloride von je einem m-Äquivalent zur Anwendung. Nach Ablauf der Analysenlösung wurde mit 0,01 n Salzsäure nachgewaschen. Bei sämtlichen Ansätzen wurde die anfängliche Durchflußgeschwindigkeit von 1 ml/min für die ersten 50 ml Lösung konstant gehalten. Danach wurde

Tabelle 3

Versuch		I		II		III	
Durchfluß-geschwindigkeit		2 ml/min		1,8 ml/min		1,5 ml/min	
Elutionsmenge für Co		400 ml		450 ml		500 ml	
Dauer der Analyse		210 min		270 min		340 min	
Frak-tion	Menge in ml	Nachweis von		Nachweis von		Nachweis von	
		Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
1	50	—	—	—	—	—	—
2	50	+	—	+	—	+	—
3	50	+	—	+	—	+	—
4	50	+	—	+	—	+	—
5	50	+	—	+	—	+	—
6	50	+	—	+	—	+	—
7	50	+	—	+	—	+	—
8	50	—	—	+	—	+	—
9	50	—	—	+	—	+	—
10	50	—	—	—	—	+	—
11	50	—	+	—	—	—	—
12	50	—	+	—	—	—	—
13	50			—	—	—	—
14	50			—	+	—	—
15	50			—	+	—	—
16	50					—	+
17	50					—	+
18	120	—	+	—	+	—	+
Wiedergefunden i. Durchl. in mÄ		0,998		0,998		0,997	
i. Eluat in mÄ			1,002		1,003		1,001

diese variiert und ergab bei langsamerem Durchlauf einen gesteigerten Trenneffekt. Nach je 50 ml Durchlauf wurde geschnitten, so daß eine Mehrzahl von Fraktionen entstand. In den einzelnen Fraktionen wurde durch Entnahme einer sehr geringen, das Analysenergebnis nicht beeinträchtigenden Menge auf Kobalt und Nickel geprüft. Nach Durchführung einiger Trennungen ist diese Prüfung weitgehend unnötig, da der Trenneffekt sehr groß ist und sich leicht abschätzen läßt.

Nach der vollständigen Ablösung des Kobalts mit 0,01 n Salzsäure erschien eine ausgedehnte Kobalt- und Nickel-Ionen nicht enthaltende Zone. Erst spät brachen geringe Mengen Nickel durch. In diesem Stadium wurde das Nickel mit etwa 120 ml 2 n Salzsäure in 10—15 min eluiert. Im Eluat ließ sich kein Kobalt nachweisen.

Die Bestimmung des Kobalts nach Vereinigung der einzelnen Fraktionen erfolgte mit α-Nitroso-β-naphtol, die des Nickels mit Dimethylglyoxim.

Die erhaltenen Werte sind aus Tab. 3 (S. 89) ersichtlich.

Die vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg angefertigt. Dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. Jander, danken wir für freundliche Unterstützung und Diskussion. Die organischen Kontrollanalysen wurden von Herrn Dr. O. Pfundt — Göttingen — durchgeführt.

Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Literatur

[1] D'Ans, J., E. Blasius, H. Guzatis u. U. Wachtel: Chemiker-Ztg. **76**, 811 (1952); vgl. diese Z. **140**, 52 (1953). — [2] Gregor, H. P., M. Taifer, L. Citarel u. E. I. Becker: Ind. Engng. Chem. **44**, 2834 (1952). — [3] Jenckel, E.: Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Westdeutscher Verlag 1955. — [4] Kljatschko, W. A.: Ber. Acad. Wiss. UdSSR. **81**, 235 (1951). — [5] v. Lillin, H.: Angew. Chem. **66**, 649 (1954). — [6] Pepper, K. W., u. D. K. Hale: Chem. Engng. News **32**, 1897 (1954). — [7] Samuelson, O., L. Lundén u. K. Schramm: diese Z. **140**, 330 (1953). — [8] Samuelson, O., u. K. Schramm: Z. Elektrochem. **57**, 207 (1953). — [9] Samuelson, O., u. E. Sjöström: Analyt. Chemistry **26**, 1908 (1954); vgl. diese Z. **148**, 195 (1955). — [10] Samuelson, O., E. Sjöström u. S. Forsblom: diese Z. **144**, 323 (1955). — [11] Schwarzenbach, G., u. H. Ackermann: Helv. chim. Acta **30**, 1798 (1947). — [12] Thomas, S. L. S.: Chem. Engng. News **32**, 1897 (1954). — [13] Vorländer, D., und E. Mumme: Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3182 (1909).

Dr.-Ing. E. Blasius, Berlin-Charlottenburg 2, Hardenbergstr. 34 (Chemiegebäude)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

Über eine konduktometrische Methode zur Bestimmung freier Säuren in Gegenwart von zur Hydrolyse neigenden Metallsalzen

I. Mitteilung

Über die Bestimmung von freier Schwefelsäure in Anwesenheit von Titan(IV)-, Chrom(III)- und Eisen(III)-sulfat

Von

HARRY HAHN und FRITZ BUROW

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 13. Februar 1956)

Ein wichtiges Problem der technischen Analyse ist die Bestimmung freier, starker Säuren in Anwesenheit leicht zur Hydrolyse neigender Salze, wie z. B. des Aluminiums, Chroms, Eisens, Titans usw. Wie aus der amerikanischen Literatur zu ersehen ist, gewinnt dieses Problem eine besondere Bedeutung bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte von Uranreaktoren. Die einfache maßanalytische Bestimmung mit Hilfe von Farbindicatoren ist dadurch erschwert, daß durch die vor dem Erreichen des Neutralpunktes der freien Säure eintretende Hydrolyse des anwesenden Salzes ein Mehrverbrauch an Lauge entsteht, der eine genaue Bestimmung der freien Säure verhindert. Durch die Auswahl geeigneter Indicatoren sowie durch Zusatz komplexbildender Agentien[2, 3, 8] läßt sich in speziellen Fällen eine genaue maßanalytische Bestimmung der freien Säure erreichen. Diese Methoden versagen jedoch beim Vorliegen stark gefärbter Lösungen, wie sie vielfach bei technischen Aufschlußprozessen anfallen. Auch die Methoden der elektrometrischen Endpunktsanzeige wie p_H-Messungen bzw. potentiometrische Titrationen versagen wegen der vorzeitig einsetzenden Hydrolyse der anwesenden Salze. Versuche mit nichtwäßrigen Lösungsmitteln wie Eisessig, Ameisensäure, Methanol und Äthanol[6, 7] bringen ebenfalls keine wesentlichen Verbesserungen gegenüber den Methoden im wäßrigen Medium. Von den amerikanischen Autoren PEPKOWITZ, SABOL und DUTINA[5] wurde neuerdings eine konduktometrische Methode zur Bestimmung freier, starker Säuren in Anwesenheit der entsprechenden Aluminium- und Eisen(III)-salze ausgearbeitet, bei der die Hydrolyse durch Zusatz von Natriumfluorid als Komplexbildner verhindert wird. Die Methode arbeitet mit einer Genauigkeit von $\pm$ 4%. Sie setzt allerdings die ungefähre Kenntnis

der vorhandenen Salzmenge voraus, da das zugesetzte Natriumfluorid danach dosiert werden muß.

Ausgehend von dem speziellen Problem der Bestimmung freier Schwefelsäure in Titan und Eisen enthaltenden Aufschlußlösungen von Ilmenit, haben wir versucht, zunächst ohne Kenntnis der Arbeit der amerikanischen Autoren, eine möglichst einfache konduktometrische Methode zur Bestimmung der freien Säure in Anwesenheit leicht hydrolysierender Salze auszuarbeiten. Dabei sind wir von folgenden Überlegungen ausgegangen.

Bei der Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base nimmt die Leitfähigkeit der titrierten Lösung (vgl. Abb. 1 I) entlang der Neutralisationsgeraden AB ab, da mit fortschreitender Titration die leicht beweglichen Wasserstoff-Ionen der Säure durch die wesentlich weniger beweglichen Kationen der zugegebenen Base ersetzt werden. Nach erfolgter Neutralisation der Säure steigt bei weiterem Laugezusatz die Leitfähigkeit der Lösung durch die zunehmende Konzentration der ebenfalls sehr leicht beweglichen Hydroxyl-Ionen entlang der Laugengeraden BC wieder an. Der Schnittpunkt der Neutralisationsgeraden mit der Laugengeraden, der Punkt der geringsten Leitfähigkeit der Lösung, ist der Äquivalenzpunkt der titrierten Säure.

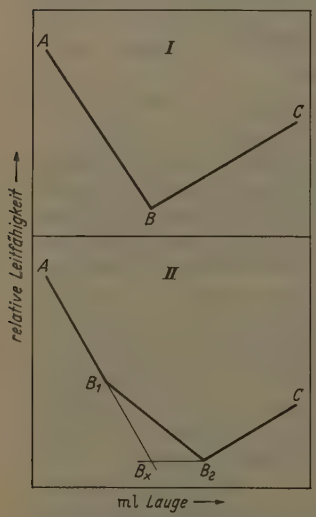


Abb. 1. Leitfähigkeitsverlauf bei der Titration der reinen Säure (I) und bei Anwesenheit eines hydrolysierenden Salzes (II)

Bei Anwesenheit eines leicht hydrolysierbaren Salzes ist der Verlauf der Leitfähigkeitswerte komplizierter. Die Abnahme der Leitfähigkeit der titrierten Säure erfolgt (vgl. Abb. 1 II) zunächst ebenfalls entlang der Neutralisationsgeraden der freien Säure (AB_1). Sobald jedoch durch die Abnahme der Wasserstoff-Ionenkonzentration der titrierten Lösung die Hydrolyse des anwesenden Salzes eintritt, nimmt die Leitfähigkeit der Lösung entlang einer Geraden mit einer geringeren Neigung (B_1 B_2) ab, da durch die Hydrolyse zusätzlich Wasserstoff-Ionen frei werden bzw. die zugegebenen Hydroxyl-Ionen der Base zur Bildung des Metallhydroxyds verbraucht werden, wodurch eine geringere Abnahme der Leitfähigkeit in der Lösung eintritt. Die Neutralisationsgerade erhält somit im Punkt B_1 einen Knick, der den Beginn der Hydrolyse anzeigt. Nach vollständiger Neutralisation der freien und der bei der Hydrolyse frei gewordenen Säure bzw. nach beendeter Fällung des Metallhydroxyds steigt die Leitfähigkeit der Lösung bei weiterem Laugezusatz, wie bei der

Neutralisation der reinen Säure, entlang der Laugengerade ($B_2 C$) an, vorausgesetzt, daß das ausgefällte Metallhydroxyd in der überschüssigen Lauge nicht unter Bildung eines Hydroxosalzes löslich ist. In einem solchen Falle würde die Laugengerade ebenfalls einen Knickpunkt bekommen, der die beendete Hydroxosalzbildung anzeigt. Der Punkt der geringsten Leitfähigkeit der Lösung (B_2) entspricht bei dieser Titration nicht dem Äquivalenzpunkt der freien Säure, sondern dem der freien und der durch die Hydrolyse des anwesenden Salzes zusätzlich frei gewordenen Säure. Der Äquivalenzpunkt der freien Säure muß auf der über den Knickpunkt B_1 verlängerten Neutralisationsgeraden ($A B_1$) liegen.

Betrachtet man die Verhältnisse am Punkt der geringsten Leitfähigkeit bei der Titration der reinen Säure sowie bei Anwesenheit eines hydrolysierenden Salzes, so ist bei der reinen Säure die Leitfähigkeit der Lösung in diesem Punkt nur bedingt durch die Ionenkonzentration des bei der Neutralisation gebildeten Salzes. Ähnliche Verhältnisse liegen auch im Punkt B_2 bei Anwesenheit des hydrolysierenden Salzes vor, da die ursprünglich in der Lösung vorhandenen Metall-Ionen des hydrolysierenden Salzes durch die Kationen der zugegebenen Lauge mit einer den Metall-Ionen annähernd gleichen Ionenbeweglichkeit ersetzt sind. Der Punkt der geringsten Leitfähigkeit hat sich bei Anwesenheit des hydrolysierenden Salzes, vorausgesetzt, daß in beiden Fällen der gleiche Säuregehalt vorliegt, um die Menge Lauge nach rechts verschoben, die für die Neutralisation der bei der Hydrolyse frei gewordenen Säure benötigt wird. Zieht man daher vom Punkt der geringsten Leitfähigkeit, d. h. vom Schnittpunkt der Geraden $B_1 B_2$ mit der Laugengeraden $B_2 C$ eine Parallele zur Abszisse bis zum Schnittpunkt mit der über den Punkt B_1 verlängerten Neutralisationsgeraden $A B_1$, so müßte dieser Schnittpunkt (B_x) der Äquivalenzpunkt der freien Säure sein.

Diese Überlegungen haben sich, wie im folgenden an den Systemen Schwefelsäure/Titansulfat, Schwefelsäure/Chrom(III)-sulfat und Schwefelsäure/Eisen(III)-sulfat gezeigt wird, als richtig erwiesen und damit die Möglichkeit einer einfachen konduktometrischen Bestimmung freier Säuren bei Anwesenheit leicht hydrolysierender Salze eröffnet. Eine Stütze für die Richtigkeit dieser Überlegungen ergaben auch Parallelbestimmungen nach der Methode von Pepkowitz, Sabol und Dutina[5], bei denen die gleichen Werte für den Gehalt an freier Säure gefunden wurden. Durch weitere Untersuchungen auch an anderen Systemen soll die Methode weiter ausgebaut werden und durch Parallelbestimmungen auch mit Lithium- und Kaliumhydroxyd versucht werden, eine theoretische Deutung für die hier abgeleitete Ermittlung des Äquivalenzpunktes der freien Säure zu finden.

Arbeitsvorschrift

Apparatur. Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde ein Präzisionsionometer in Verbindung mit dem Lyometer Z der Firma Lautenschläger sowie eine Meßbrücke mit einem Wechselstromgalvanometer der Firma Ruhstrat verwendet. Der größte Teil der Messungen wurde mit der zweiten Anordnung durchgeführt. Dabei wurde zur Herabsetzung bzw. Ausschaltung des Polarisationsstromes in der Meßzelle eine Empfindlichkeit von 1—3 Volt gewählt und die Galvanometerspannung durch einen Spannungsteiler, einen Widerstand von 100 Ohm, kurzgeschlossen. Das Galvanometer wurde als Nullinstrument verwendet und die Leitfähigkeit aus den reziproken Werten der Brückenteilung ermittelt. Als Meßzelle wurde ein zylindrisches Gefäß von 4,5 cm Durchmesser und 14 cm Höhe mit Ablaßhahn verwendet, in dessen unterem Teil zwei 1 cm^2 große, gut platinierte Platinelektroden eingeschmolzen waren. Ein Glasrührer mit konstanter Umdrehungszahl sorgte für eine gute Durchmischung der Lösung mit der zugegebenen Lauge.

Verwendete Büretten. Zum Abmessen der Schwefelsäure sowie der Metallsalzlösung wurden Büretten mit 25 ml Inhalt, zum Abmessen der Natronlauge wurde eine Mikrobürette mit 5 ml Inhalt und einer Teilung in 0,01 ml verwendet.

Verwendete Lösungen. 0,1 n Schwefelsäure Fixanal (Riedel-de Haën).

1 n Natronlauge, hergestellt aus einer Öllauge durch entsprechendes Verdünnen. Der Gehalt der Lauge wurde sowohl konduktometrisch als auch mit Methylorange als Indicator gegen die 0,1 n Schwefelsäure ermittelt.

1 m Eisen(III)-sulfatlösung, hergestellt aus Eisen(III)-sulfat rein (Merck).

1 m Chrom(III)-sulfatlösung, hergestellt aus Chrom(III)-sulfat reinst (Merck).

1 m Titansulfatlösung. Zur Herstellung dieser Lösung wurde nach Boguslavskaja[4] K_2TiF_6 mit konzentrierter Schwefelsäure bis zum Auftreten von Schwefeltrioxydnebeln abgeraucht, der Rückstand in kaltem Wasser aufgelöst und $Ti(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ aus dieser Lösung auskristallisiert. Zur Vermeidung der Hydrolyse wurde die Verbindung in einer bekannten Menge der 0,1 n Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf den entsprechenden Gehalt verdünnt.

Bestimmung. Zur Durchführung der Messungen wurden aus Büretten bekannte Mengen Schwefelsäure sowie der betreffenden Metallsulfatlösung in die Meßzelle gegeben und mit doppelt destilliertem Wasser bis zu einer an der Meßzelle angebrachten Marke aufgefüllt. Die Lösung hatte dann ein Volumen von 100 ml. Die Lösung wurde anschließend durch kräftiges Rühren gut vermischt und die Titration unter ständigem Rühren durchgeführt. Zur Vermeidung einer größeren Volumenänderung während der Titration wurde 1 n Natronlauge verwendet.

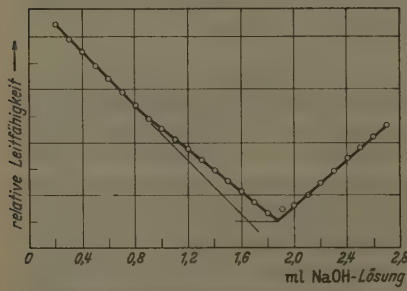


Abb. 2
Leitfähigkeitsverlauf im System $H_2SO_4/Ti(SO_4)_2$

Beleganalysen

Schwefelsäure/Titan(IV)-sulfat. In Abb. 2 ist an Hand eines Beispiels der Leitfähigkeitsverlauf einer Titration von Schwefelsäure bei Anwesenheit von Titansulfat wiedergegeben. Der Kurvenverlauf entspricht dem eingangs in Abb. 1 erläuterten. Der Äquivalenzpunkt der freien Säure läßt

Tabelle 1. *Beleganalysen für das System Schwefel/Titan-(IV)sulfat*

Gegeben mg H_2SO_4	mg $Ti(SO_4)_2$	Gefunden mg H_2SO_4	Fehler in %
49,04	35,0	49,04	0,0
49,04	35,0	49,04	0,0
78,46	10,0	78,46	0,0
78,46	25,0	78,46	0,0
83,37	20,0	84,00	+ 0,75
83,37	23,7	82,88	— 0,59
83,37	35,4	83,37	0,0
83,37	75,0	82,88	— 0,59
98,08	42,5	97,35	— 0,75
102,98	20,0	102,74	— 0,23
105,43	50,0	105,92	+ 0,46
107,89	115,3	107,15	— 0,69
132,41	118,5	132,41	0,0

sich nach der von uns abgeleiteten Methode gut bestimmen. Die Ergebnisse einer größeren Anzahl von Beleganalysen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der Gehalt an freier Säure läßt sich mit Hilfe der angegebenen Endpunktsbestimmung in einem größeren Konzentrationsbereich mit einer maximalen Abweichung der einzelnen Bestimmungen von der vorgegebenen Menge von $\pm$ 1% bestimmen. Das Verhältnis von Titansulfat zu freier Säure ist in den untersuchten Grenzen ohne Einfluß auf das Ergebnis der Bestimmungen.

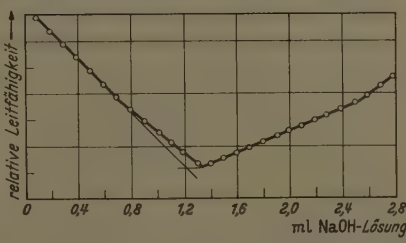


Abb. 3. Leitfähigkeitsverlauf im System $H_2SO_4/Cr_2(SO_4)_3$

Schwefelsäure/Chrom(III)-sulfat. Die Titrationskurven dieses Systems unterscheiden sich, wie aus Abb. 3 als einem Beispiel zu ersehen ist, von dem eingangs diskutierten Verlauf nur dadurch, daß die Laugengerade infolge der Löslichkeit des Chrom(III)-hydroxyds in der überschüssigen Lauge unter Hydroxosalzbildung einen Knickpunkt hat. Trotzdem läßt sich der Äquivalenzpunkt der freien Säure, wie an Hand der angeführten Beleganalysen (Tab. 2, S. 96) zu ersehen ist, mit einer maximalen Abweichung der einzelnen Bestimmungen von der vorgegebenen Menge von ebenfalls $\pm$ 1% bestimmen, unabhängig vom Verhältnis der Menge der freien Säure zum Chrom(III)-sulfat.

Schwefelsäure/Eisen(III)-sulfat. Die Titrationskurven dieses Systems zeigen, wie aus Abb. 4 (S. 96) als einem Beispiel zu ersehen ist, einen komplizierteren Verlauf. Bis zum Neutralpunkt treten zwei, in einigen Fällen,

Tabelle 2. *Beleganalysen für das System Schwefelsäure/Chrom(III)-sulfat*

Gegeben mg H_2SO_4	mg $Cr_2(SO_4)_3$	Gefunden mg H_2SO_4	Fehler in %
39,23	20,1	39,23	0,0
39,23	40,3	39,23	0,0
39,23	60,4	39,23	0,0
44,14	40,3	43,89	— 0,57
44,14	121,0	44,63	+ 1,10
49,04	20,0	48,80	— 0,44
55,41	202,3	55,41	0,0
58,85	20,7	59,34	+ 0,83
58,85	130,2	59,09	+ 0,41
58,85	164,5	58,85	0,0
78,46	130,0	79,20	+ 0,93
95,63	202,3	95,63	0,0
102,98	196,6	102,98	0,0

die hier nicht angeführt sind, auch drei Knickpunkte auf, die auf die stufenweise Hydrolyse des Eisen(III)-sulfates, die von Arden[1] eingehend untersucht und aufgeklärt worden ist, zurückzuführen sind. Der Äquivalenzpunkt der freien Säure läßt sich jedoch in gleicher Weise und mit der gleichen Genauigkeit ermitteln wie bei den anderen Systemen (vgl. Tab. 3).

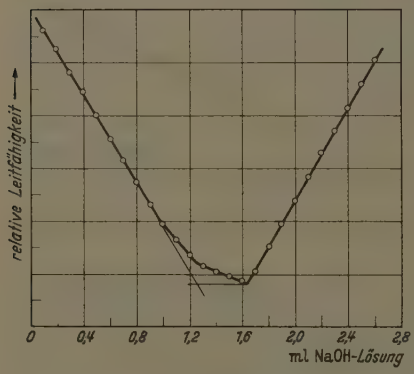


Abb. 4
Leitfähigkeitsverlauf im System $H_2SO_4/Fe_2(SO_4)_3$

Besprechung der Ergebnisse

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, daß sich freie Schwefelsäure nach der von uns ausgearbeiteten konduktometrischen Methode in Anwesenheit von Titan(IV)-, Chrom(III)- und Eisen(III)-sulfat auch ohne Anwesenheit komplexbildender Reagentien sehr einfach bestimmen läßt. Die maximalen Abweichungen der Einzelbestimmungen von den vorgegebenen Mengen betragen $\pm$ 1%, die erzielte Genauigkeit ist daher, gemessen an den bei anderen Bestimmungsmethoden auftretenden Schwierigkeiten, völlig ausreichend. Ob eine größere Genauigkeit bei der Verwendung anderer bzw. verdünnterer Laugen zu erzielen ist, soll in weiteren Untersuchungen festgestellt werden. Die Genauigkeit der Methode ist unabhängig von der Menge des anwesenden Metallsalzes. Voraussetzung für eine möglichst genaue Festlegung des

Tabelle 3. *Beleganalysen für das System Schwefelsäure/Eisen(III)-sulfat*

Gegeben mg H_2SO_4	mg $Fe_2(SO_4)_3$	Gefunden mg H_2SO_4	Fehler in %
49,04	16,0	49,04	0,0
49,04	16,0	49,53	+ 0,99
49,04	16,0	49,04	0,0
49,04	32,0	48,80	— 0,49
49,09	48,0	49,09	0,0
49,09	87,3	49,09	0,0
58,85	30,0	59,34	+ 0,83
58,85	220,4	59,34	+ 0,83
63,75	38,0	63,75	0,0
63,75	40,7	64,00	+ 0,41
63,75	87,3	63,75	0,0
68,66	38,0	68,21	— 0,66
78,46	6,4	78,95	+ 0,63
78,46	25,4	77,95	— 0,63
78.46	59,3	78,95	+ 0,63
126,60	160,0	126,60	0,0

Äquivalenzpunktes ist jedoch ein möglichst günstiges Verhältnis von freier Säure zu Metallsalz. Durch Zugabe einer bekannten Menge der gleichen Säure läßt sich dieses optimale Verhältnis jederzeit einstellen. Wichtig für die genaue Festlegung des Äquivalenzpunktes und damit für die Genauigkeit der Bestimmung ist auch die Wahl eines geeigneten Maßstabes beim Zeichnen der Leitfähigkeitskurven.

Die Methode hat gegenüber den bisher bekannten den Vorzug einer allgemeineren Anwendbarkeit, Einfachheit und Objektivität, da sie ohne Zusätze arbeitet, die die Hydrolyse verhindern. Dadurch eröffnet sie auch die Möglichkeit einer Automatisierung, was besonders wichtig ist für die Bestimmung freier Säuren in radioaktiven Systemen. Gegenüber der Methode von Pepkowitz, Sabol und Dutina[4] hat das Verfahren außerdem den Vorzug einer größeren Genauigkeit sowie der Unabhängigkeit von der Kenntnis der Konzentration des anwesenden Metallsalzes.

Die an den bisher untersuchten Systemen gemachten Erfahrungen lassen erwarten, daß auch bei anderen Systemen sowie auch beim Vorliegen leicht hydrolysierender Salzgemische (wie Vorversuche bereits gezeigt haben) ähnlich gute Resultate nicht nur im Makromaßstab, sondern auch bei Mikrobestimmungen erhalten werden.

Zusammenfassung

Es wird eine neue konduktometrische Methode zur Bestimmung freier Schwefelsäure in Anwesenheit von Titan(IV)-, Chrom(III)- und Eisen-(III)-sulfat beschrieben. Der Äquivalenzpunkt der freien Säure wird bei

dieser Methode aus dem Schnittpunkt der verlängerten Neutralisationsgeraden der freien Säure mit einer durch den Punkt der geringsten Leitfähigkeit des Systems parallel zur Abszisse gezogenen Geraden ermittelt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und der Titangesellschaft, Leverkusen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

[1] Arden, T. V.: J. chem. Soc. (London) **1955**, 350. — [2] Bishop, J. A., u. S. Summ: Chemist-Analyst **43**, 96 (1954); vgl. diese Z. **147**, 368 (1955). — [3] Blaedel, W. J., u. J. J. Panos: Analyt. Chemistry **22**, 910 (1950); vgl. diese Z. **134**, 236 (1951/52). — [4] Boguslavskaja, B. E.: Ž. obščej Chim. [russ.] **9**, 1084 (1939); durch Chem. Zbl. **1939**, II, 2759. — [5] Pepkowitz, L. P., W. W. Sabol u. D. Dutina: Analyt. Chemistry **24**, 1956 (1952); vgl. diese Z. **143**, 362 (1954). — [6] Pifer, C. W., u. E. G. Wollish: Analyt. Chemistry **24**, 300 (1952); vgl. diese Z. **138**, 55 (1953). — [7] Riddick, J. A.: Analyt. Chemistry **24**, 41 (1952). — [8] Tanabe, H., u. F. Haegawa: Annu. Rep. Takeda Res. Lab. **9**, 63 (1950).

Prof. Dr.-Ing. Harry Hahn, Kiel, Olshausenstraße 40—60

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

Über eine indirekte polarographische Methode zur Bestimmung von Mikromengen Selen[2]

Von

Harry Hahn und Walter Kleinwort

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 13. Februar 1956)

Vor kurzem haben wir über eine argentometrische Methode[3] zur Bestimmung von Selen berichtet, bei der das als Selenit vorliegende Selen in schwefelsaurer Lösung bei Anwesenheit einer bekannten Menge Silbernitrat durch Reduktion mit Hydrazinsulfat quantitativ als Ag_2Se gefällt und das überschüssige Silbernitrat anschließend mit Ammoniumrhodanid nach Volhard zurücktitriert wird. Diese Methode liefert unter den angegebenen Bedingungen gute Werte bis zu Selenmengen von 5 mg. Bei kleineren Selenmengen wird die Genauigkeit der Methode durch den Ablesefehler der Büretten und die Umschlagsbreite des Indicators so gering, daß sie für anspruchsvollere Bestimmungen nicht mehr zu verwenden ist. Wir haben daher versucht, eine ähnliche Methode auszuarbeiten, bei der auch bei noch kleineren Mengen Selen eine genügend genaue Bestimmung des im Überschuß verwendeten Metalls möglich ist. Dazu schien uns die polarographische Methode geeignet. Die polarographische Bestimmung des Silbers ist wegen des, dem Quecksilber gegen-

über positiveren Normalpotentials sehr schwierig. Es mußte deshalb ein Metall gefunden werden, das erstens unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen wie beim Silber ein schwer lösliches Selenid bildet, zweitens eine gut ausgeprägte polarographische Stufe mit einem genügend negativen Halbstufenpotential gibt und drittens unter den gegebenen Bedingungen vom angewendeten Reduktionsmittel nicht mitreduziert wird.

Auf Grund von zunächst halbquantitativen Untersuchungen haben wir festgestellt, daß das einwertige Thallium diesen Bedingungen am besten entspricht. Bei der Reduktion einer stark ammoniakalischen Selenitlösung mit Hydrazinsulfat bei Anwesenheit von überschüssigem Thallium(I)-nitrat wird das Selenit quantitativ in die Verbindung TlSe übergeführt. Die röntgenographische Untersuchung des Niederschlags ergab die völlige Übereinstimmung seines Pulverdiagramms mit einem durch Synthese aus den Elementen hergestellten TlSe-Präparat.

Zunächst wurden die näheren Bedingungen der quantitativen Fällung des Selens als TlSe untersucht. Wie bereits erwähnt, fällt TlSe am besten aus stark ammoniakalischer Lösung aus. Eine Untersuchung der p_H-Abhängigkeit der Fällung ergab, daß die besten Fällungsbedingungen oberhalb einem p_H-Wert von 10 liegen. Bei niedrigeren p_H-Werten wird neben dem TlSe auch elementares Selen mit ausgefällt und im sauren Gebiet fällt nur noch Selen allein. Um eine Herabsetzung des p_H-Wertes der Analysenlösung bei der Zugabe von Hydrazinsulfat zu vermeiden, haben wir auch versucht, die Reduktion mit Hydrazinhydrat durchzuführen. Da jedoch das Hydrazin in stark alkalischem Medium in der Hitze zerstört wird, war die Fällung des Selens als TlSe unter diesen Bedingungen unvollständig. Das Hydrazinsulfat selbst scheint auf den Fällungsvorgang den entscheidenden Einfluß auszuüben. Wird es fest, in Form größerer Klümpchen, in die zu fällende Lösung gegeben und nicht sofort durch Umschütteln in der Lösung rasch verteilt, so scheidet sich in der nächsten Umgebung der Hydrazinsulfatklümpchen elementares Selen aus. Offenbar sinkt in der näheren Umgebung des Hydrazinsulfats der p_H-Wert so stark ab, daß die Bildung von TlSe verhindert wird. Bringt man jedoch das Hydrazinsulfat fein gepulvert in kleinen Mengen in die Analysenlösung, und sorgt durch gutes Umschütteln für seine rasche und gute Verteilung, so wird das Selen quantitativ als TlSe gefällt. Offenbar stellt sich unter diesen Bedingungen ein für die Fällung des TlSe besonders günstiger p_H-Wert ein. Die Verwendung einer Hydrazinsulfatlösung brachte gegenüber dem festen Hydrazinsulfat keinerlei Vorteile.

Als nächstes war der Einfluß des Verhältnisses von Thallium zu Selen auf die Zusammensetzung des gebildeten Niederschlags von Interesse. Wie bereits erwähnt, bildet sich bei der Reduktion des Selenits in Anwesenheit von einwertigem Thallium die Verbindung TlSe und nicht,

wie eigentlich zu erwarten war, Tl_2Se. Nach röntgenographischen Untersuchungen von Ketelaar, T'Hart, Moerel u. Polder[4] liegen im TlSe ein- und dreiwertige Thallium-Ionen vor. Einwertiges Thallium wird durch selenige Säure nach Deshmukh[1] zu dreiwertigem Thallium oxydiert. Den Reaktionsverlauf hat man sich offenbar so vorzustellen, daß das Selenit das Thallium zunächst oxydiert und bei der anschließenden Reduktion mit Hydrazinsulfat eine teilweise Reduktion des Thalliums und eine weitere Reduktion des Selens eintritt unter Bildung des offensichtlich sehr beständigen TlSe, da nach den Untersuchungen der holländischen Autoren auch bei der Einwirkung von Selenwasserstoff auf wäßrige Thallium(I)-salzlösungen TlSe gebildet wird und nicht Tl_2Se. Bei einem Verhältnis von Thallium zu Selen wie 2:1 war die Fällung des Selens nicht vollständig. Bei einem zu großen Überschuß von Thallium, größer als 4:1, wurde etwas mehr Thallium gebunden als der Zusammensetzung TlSe entspricht. Am günstigsten erwies sich das Verhältnis von 3 : 1. Ein größerer Überschuß an Thallium muß auch aus Gründen der Fehlerbegrenzung vermieden werden, da ja der Fehler der Thalliumbestimmung voll in die Genauigkeit der Selenbestimmung eingeht.

Für eine möglichst rasche Fällung von TlSe war ein Erhitzen der Analysenlösung auf dem Wasserbad erforderlich. Unterhalb von 50° C war keine Einwirkung des Hydrazinsulfats zu beobachten. Bei Mengen bis zu 5 mg war die Reaktion auf dem Wasserbad nach etwa einer Stunde beendet.

Auf Grund dieser Untersuchungen ergab sich die folgende Arbeitsvorschrift.

Arbeitsvorschrift

Apparatur. Für die polarographische Bestimmung des überschüssigen Thalliums wurde ein Polarograph Type P 03 der Firma Radiometer, Kopenhagen, mit der dazu gehörigen Elektrodenanordnung Type E 63 mit einer gesättigten Kalomelelektrode als Anode verwendet. Um zu vermeiden, daß das Thallium mit den Chlor-Ionen der Kalomelelektrode reagiert, wurde zwischen Kalomelelektrode und Elektrolysierzelle ein Gefäß und eine Agarbrücke mit gesättigter Ammoniumnitratlösung geschaltet. Die Auswertung der Polarogramme erfolgte nach der üblichen Tangentenmethode.

Eichkurve. Für die Ermittlung der Thalliumkonzentrationen mußte eine Eichkurve im Konzentrationsbereich von 0,018—1,0 mMol/l aufgenommen werden. Von jeder Konzentration wurden zwei Lösungen untersucht. Die eine enthielt nur Thallium neben dem Leitsalz und Gelatine als Maximumdämpfer, die zweite außerdem etwa 500 mg Hydrazinsulfat. Außerdem unterwarf man die das Hydrazinsulfat enthaltende Lösung der gleichen Behandlung wie die Analysenlösungen. Hiermit sollte festgestellt werden, ob bei den Bedingungen des Analysenverfahrens die gleichen Thalliumwerte erhalten werden wie bei der normal aufgenommenen Eichkurve. Die zugegebene Menge Hydrazinsulfat entsprach der maximal verwendeten Menge bei den höchsten Selenkonzentrationen. Bei sehr kleinen Thalliumkonzen-

trationen, 0,04 mMl/l und darunter, und den entsprechend höher eingestellten Empfindlichkeiten des Polarographen machte sich bei den im Verhältnis zum Thallium hohen Hydrazinsulfatkonzentrationen ein viel steilerer Anstieg des Diffusionsstromes bemerkbar als bei den hohen Thalliumkonzentrationen, wodurch ein genaues Ausmessen der Stufen erschwert wurde. Eine genaue Untersuchung der für die Grundlösung verwendeten Substanzen in verschiedenen Zusammensetzungen ergab, daß das Hydrazinsulfat für diesen Anstieg verantwortlich ist. Diese Störung läßt sich umgehen, wenn der Überschuß an Hydrazinsulfat nicht zu groß und das Ausgangsvolumen der Analysenlösung möglichst klein gewählt wird. Die beiden Eichkurven sind in Abb. 1 wiedergegeben. Sie fallen praktisch zusammen. Die Behandlung der Analysenlösung zur Abscheidung von TlSe hat demnach keinen Einfluß auf die polarographische Bestimmung des Thalliums.

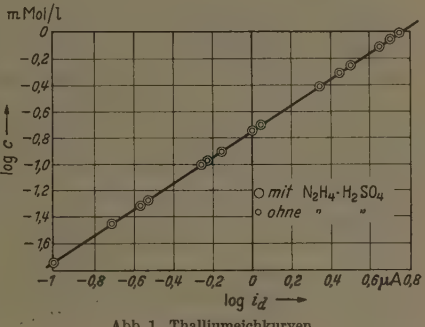


Abb. 1. Thalliumeichkurven

Verwendete Reagentien. 0,05 m Selenitlösung wurde hergestellt aus im Hochvakuum mehrfach destilliertem Selen (Merck) durch Lösen in Salpetersäure und Eindampfen bis zur vollständigen Entfernung der überschüssigen Säure. Der Gehalt dieser Lösung wurde zur Sicherheit mit der von uns ausgearbeiteten argentometrischen Methode überprüft. Aus dieser Stammlösung wurden durch entsprechendes Verdünnen 0,0005 und 0,00005 m Lösungen hergestellt.

0,01 m Thallium(I)-nitratlösung wurde aus Thallium(I)-nitrat (Merck) hergestellt. Ihr Gehalt wurde zur Sicherheit auch durch Bestimmung des Thalliums als Tl_2CrO_4 überprüft. Aus dieser Stammlösung wurden durch Verdünnen 0,0001 und 0,00001 m Lösungen hergestellt.

Als *Leitsalzlösung* wurde eine 1 m Ammoniumnitratlösung verwendet, die 1 m an Ammoniak war.

Als *Maximadämpfer* wurden Gelatinelösungen verwendet, deren Gelatinegehalt so bemessen war, daß bei der Zugabe von 1 ml die Meßlösung einen Gelatinegehalt von 0,01% hatte. Um den Leitsalzgehalt der Meßlösungen nicht zu verändern, waren die Gelatinelösungen 0,5 m an Ammoniumnitrat und Ammoniak.

Verwendete Büretten und Pipetten. Zum Abmessen der Lösungen wurden Mikrobüretten mit 5 ml Inhalt und einer Teilung in 0,01 ml sowie Mikropipetten der Firma Haack, Wien, verwendet.

Ausführung. Die mit Ammoniak neutralisierte Selenitlösung wird in einem enghalsigen Erlenmeyerkölbchen mit so viel Thallium(I)-nitratlösung versetzt, daß das Verhältnis von Thallium zu Selen annähernd 3 : 1 ist. Anschließend fügt man so viel der Leitsalzlösung hinzu, daß die Analysenlösung nach dem späteren Auffüllen auf das gewünschte Endvolumen 0,5 m an Ammoniumnitrat und Ammoniak ist. Das Kölbchen wird mit einem Uhrglas bedeckt, um ein zu weitgehendes Entweichen des Ammoniaks zu vermeiden, und auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach

etwa 5 min gibt man einen etwa 30fachen Überschuß an fein gepulvertem Hydrazinsulfat zu, indem man es durch gutes Umschütteln möglichst rasch auf die ganze Lösung verteilt. Nach 30 min langem Erhitzen wird die gleiche Menge Hydrazinsulfat in gleicher Weise hinzugefügt und die Analysenlösung weitere 30 min erhitzt. Das Tl_2Se scheidet sich dabei als schwarzer kristalliner, dicht zusammengeballter Niederschlag ab. Nach dem Erkalten wird die Lösung in ein Meßkölbchen entsprechender Größe übergeführt und aufgefüllt. Für die polarographische Bestimmung des überschüssigen Thalliums wird mit einer Mikropipette ein aliquoter Teil der Lösung, 10 ml bei 50 und 20 ml Analysenlösung bzw. 5 ml bei 10 ml Analysenlösung, in die Meßzelle gegeben und 1 ml der entsprechenden Gelatinelösung hinzugefügt. Anschließend wird zur Entfernung des Luftsauerstoffs 20 min lang Wasserstoff durch die Analysenlösung geleitet. Die Polarogramme werden im Bereich von — 0,2 bis — 0,6 Volt aufgenommen. Das Halbstufenpotential schwankt bei den einzelnen Bestimmungen im Bereich von —0,46 bis —0,47 Volt. Es werden jeweils drei Stufen aufgenommen und vermessen und deren Mittelwert für die Ermittlung der überschüssigen Thalliummenge verwendet.

Liegt eine unbekannte Menge Selen vor, so empfiehlt es sich, zunächst mit einem größeren Thalliumüberschuß den ungefähren Gehalt an Selen zu ermitteln und erst anschließend mit dem optimalen Überschuß an Thallium den genauen Gehalt zu bestimmen.

In Tab. 1 sind eine Reihe von Beleganalysen für den interessierenden Konzentrationsbereich angeführt. In der ersten Spalte der Tabelle sind die zur Fällung des vorgelegten Selens berechneten Thalliummengen eingetragen, die zweite Spalte enthält die polarographisch ermittelten Thalliumwerte und die vierte Spalte die danach berechneten Selenwerte. Wie daraus zu ersehen ist, lassen sich Selenmengen bis zu 20 μg mit den für polarographische Methoden üblichen Fehlergrenzen bestimmen. Bei den kleinsten Selenmengen betragen die maximalen Abweichungen der einzelnen Bestimmungen von der vorgegebenen Menge $\pm$ 5%. Bei den höheren Selenkonzentrationen werden sie wesentlich kleiner. Die gute Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den vorgegebenen Mengen bei den höchsten Selenkonzentrationen dürfte zufällig sein. Die Abweichungen werden in diesem Bereich $\pm$ 1% betragen. Selenmengen im Bereich von 20 μg bis 5 mg lassen sich demnach mit der vorgeschlagenen Methode mit einer hinreichenden Genauigkeit bestimmen.

Versuche, das Selen auch in Selenatlösungen nach der gleichen Methode zu bestimmen, scheiterten ebenso wie bei der von uns angegebenen argentometrischen Methode. Zur Bestimmung des Selens in Selenatlösungen muß daher das Selenat durch ein geeignetes Reduktionsmittel zunächst zu elementarem Selen reduziert werden, das nach Filtration und Auswaschen zu seleniger Säure gelöst nach der angegebenen Methode bestimmt werden kann.

Da Telluritlösungen unter den angegebenen Bedingungen zu elementarem Tellur reduziert werden, kann diese Methode im Gegensatz zu der argentometrischen nur bei Abwesenheit von Tellur durchgeführt werden.

Tabelle 1. *Beleganalysen*

Thallium		Selen		Fehler
berechnet	gefunden	vorgelegt	gefunden	%
m Mol/l		μg		
0,0180	0,0183	19,74	19,09	— 3,3
0,0180	0,0182		19,30	— 2,2
0,0180	0,0176		20,62	+ 4,4
0,0270	0,0274	23,69	23,23	— 2,0
0,0270	0,0269		23,87	+ 0,7
0,0225	0,0223		24,11	+ 1,8
0,0360	0,0357	31,55	32,07	+ 1,7
0,0360	0,0362		31,20	— 1,1
0,0833	0,0835	39,48	39,29	— 0,5
0,0833	0,0834		39,38	— 0,2
0,0180	0,0179		39,91	+ 1,1
0,0900	0,0903	78,96	78,44	— 0,7
0,0900	0,0898		79,30	+ 0,4
0,0900	0,0903		78,44	— 0,7
0,180	0,181	197,40	195,2	— 1,1
0,180	0,180		197,4	0
0,180	0,180		197,4	0
0,270	0,269	236,88	238,6	+ 0,7
0,270	0,271		235,1	— 0,7
0,270	0,270		236,9	0
0,144	$0{,}143_5$	315,84	318,1	+ 0,7
0,144	0,144		315,8	0
0,144	$0{,}143_5$		318,1	+ 0,7
0,180	0,180	531,24	531,2	0
0,180	0,180		531,2	0
0,180	0,180		531,2	0
$0{,}199_3$	$0{,}199_5$	420,86	420,0	— 0,2
0,216	0,216	473,76	473,8	0
0,243	0,243	513,24	513,2	0
0,243	0,242		517,4	+ 0,8
0,295	0,296	647,47	644,0	— 0,5
0,360	0,360	789,6	789,6	0
0,360	$0{,}359_5$		791,8	+ 0,3
1,800	1,800	3948,0	3948,0	0
1,800	1,800		3948,0	0
1,800	1,800	7896,0	7896,0	0
1,800	1,800		7896,0	0

Zusammenfassung

Bei der Reduktion ammoniakalischer Selenitlösungen mit Hydrazinsulfat in Anwesenheit von überschüssigem Thallium(I)-nitrat wird das Selen unter geeigneten Bedingungen quantitativ als TlSe gefällt. Die polarographische Bestimmung des unverbrauchten Thalliums ermöglicht die quantitative Bestimmung von Mikromengen Selen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

[1] Deshmukh, G. S.: Anal. chim. Acta **12**, 319 (1955); vgl. diese Z. **148**, 213 (1955/56). — [2] Hahn, H.: vgl. Vortragsreferat, Angew. Chemie **67**, 723 (1955). — [3] Hahn, H., u. U. Viohl: diese Z. **149**, 40 (1956). — [4] Ketelaar, J. A. A., W. H. T'Hart, M. Moerel u. D. Polder: Z. Kristallogr. **101**, 396 (1939).

Prof. Dr.-Ing. H. Hahn, Kiel, Olshausenstraße 40—60

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität zu Ljubljana, Jugoslawien

Beitrag zur photometrischen Bestimmung von Antipyrin mit p-Dimethylaminobenzaldehyd

Von

M. Hahn, J. Kolšek und M. Perpar

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 13. Februar 1956)

Neben den zahlreichen Farbreaktionen, die p-Dimethylaminobenzaldehyd mit verschiedenen Verbindungen liefert, ist auch jene mit Antipyrin (1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon) seit längerer Zeit bekannt[2]. Die Farbbildung, die in schwefelsaurer Lösung vor sich geht, scheint eine Kondensationsreaktion zu sein, an welcher das H-Atom des Antipyrins in Stellung 4 beteiligt ist, da die Reaktion bei Pyramidon (1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon) versagt. Diese Farbreaktion wurde schon von M. Pesez[4] zum Nachweis von Antipyrin in Pyramidon herangezogen und für quantitative Bestimmungen empfohlen. Eine colorimetrische Methode für quantitative Bestimmungen kleiner Mengen von Antipyrin wurde von G. Deysson[1] ausgearbeitet.

Da sich Antipyrin in verschiedenen Heilmitteln im Gemisch mit anderen Wirkstoffen befindet, waren wir bestrebt, eine Methode zu entwickeln, die eine quantitative Bestimmung auch in diesen Heilmitteln ermöglicht. Dazu war es notwendig, die Einflüsse der Temperatur und

der Zeit auf die Farbreaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd festzustellen, um die geeignetsten Arbeitsbedingungen für quantitative Bestimmungen zu erhalten. Frühere Autoren[1, 4] hatten bereits eine starke Temperatur- und Zeit-Abhängigkeit der Farbreaktion beobachtet.

Antipyrin gibt mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in stark saurem Medium eine rosarote Farbe, die mit der Zeit in lachsrot übergeht. Verschiedene andere Stoffe reagieren ähnlich mit p-Dimethylaminobenzaldehyd. Die Empfindlichkeit der Reaktionen hängt u. a. davon ab, welche Säuren zum Lösen des Reagenses verwendet werden und wie groß die Konzentration der Lösungen an Reagens ist. Da wir eine möglichst große Empfindlichkeit der Antipyrinreaktion anstrebten, stellten wir Versuche mit verschieden zusammengesetzten Reagenslösungen an. Als Lösungsmittel dienten Schwefelsäure, alkoholische Salzsäure, Eisessig sowie Mischungen von Eisessig und Phosphorsäure. Die Konzentration von p-Dimethylaminobenzaldehyd variierte von etwa 0,1% bis 3%. Als empfindlichstes Reagens wurde die von M. Joachimowitz[3] empfohlene schwefelsaure p-Dimethylaminobenzaldehydlösung gefunden, die schon in der Kälte nach kurzer Zeit eine genügende Farbintensität liefert und außerdem fast farblos ist. Alle anderen Anwendungsformen wurden abgelehnt, da sie teils schon von vornherein gelb gefärbt sind, meist aber zu wenig empfindlich reagieren.

Da Antipyrin in Wasser sehr gut löslich ist, konnten bei den Versuchen wäßrige Lösungen verschiedener Konzentrationen verwendet werden. Die Versuche in Tab. 1 dienten zur Feststellung der Erfassungsgrenze mit dem Reagens nach Joachimowitz. Antipyrin- und Reagenslösungen wurden im Verhältnis 1 : 1 verwendet.

Tabelle 1

Konzentr. (mg Antipyrin/ml)	Die Bildung der Farbe nach Reagenszusatz setzt ein	Farbe 3 Std nach Reagenszusatz
1	sofort	dunkel lachsrot
0,1	nach etwa 10 min	lachsrot
0,05	nach etwa 2 Std	hell rosa
0,01	—	farblos

Man erkennt aus der Tabelle, daß die Erfassungsgrenze zwischen 0,01 und 0,05 mg Antipyrin/ml Lösung liegt.

Pesez[4] gibt als untere Erfassungsgrenze die Konzentration 0,02 mg Antipyrin/ml an, was mit unseren Werten gut übereinstimmt.

Ein Zusatz von Oxydationsmitteln (H_2O_2, $NaNO_2$) hat sich hier wie in ähnlichen Fällen als nutzlos erwiesen; eine Steigerung der Farbintensität wurde dadurch nicht herbeigeführt.

Die Messungen der Farbintensität wurden mit dem Spektralphotometer nach Beckman und mit dem lichtelektrischen Universalcolorimeter

nach Dr. B. Lange durchgeführt. Das Absorptionsmaximum liegt bei 513 mμ. Bei den Absorptionsmessungen mit dem Colorimeter nach Lange wurden 1 cm-Küvetten und das grüne Farbfilter VG-8 verwendet.

Die Messungen zeigten, daß die Farbintensität in der Kälte mit der Zeit allmählich zunimmt und das Maximum nach etwa 4—5 Std erreicht wird. Durch Erhitzen kann die Entwicklung der Farbe beträchtlich beschleunigt werden, was sich besonders beim qualitativen Nachweis von Antipyrin bewährt hat[1, 4]. Um den Einfluß der Temperatur genauer kennen zu lernen, stellten wir messende Versuche an. Das Rektionsgemisch wurde auf dem Ölbad unter Rückfluß innerhalb 10 min auf eine bestimmte Temperatur gebracht, 5 min bei dieser belassen, dann innerhalb 10 min auf Zimmertemperatur abgekühlt und zur Messung gebracht. Nach dem Abkühlen konnte immer noch ein weiterer Anstieg der Farbintensität beim Stehenlassen der Farblösung festgestellt werden. Die Resultate dieser Versuche sind in Abb. 1 wiedergegeben.

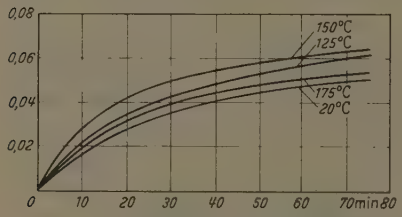


Abb. 1. Abhängigkeit der Farbentwicklung von der Temperatur und der Zeit

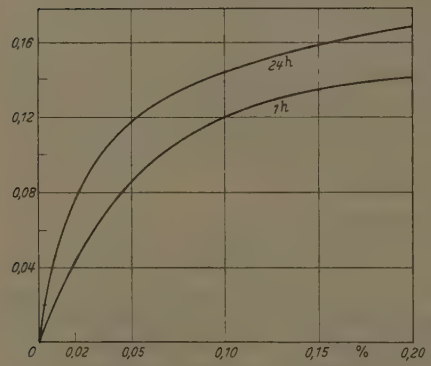


Abb. 2. Eichkurven zur Antipyrinbestimmung

Wie aus der Abbildung hervorgeht, konnte bei 150°C die maximale Farbintensität erreicht werden, ein weiterer Anstieg der Temperatur auf 175° C hatte wieder eine Verringerung der Farbintensität, offenbar infolge Zersetzung des gebildeten Farbkomplexes, zur Folge. Da beim Erhitzen die Farbintensität zwar gesteigert wird, aber keinen konstanten Endwert erreicht, verzichteten wir bei den weiteren Versuchen auf das Erhitzen und nahmen das Entwickeln der Farbe bei Raumtemperatur vor. Deysson[1] führte die Messungen nach 24stündigem Stehenlassen im Dunkeln bei Zimmertemperatur durch. Wir stellten fest, daß die Messungen schon nach 1 Std erfolgen können, da innerhalb weiterer 10 min die Extinktion nur um etwa 0,002 zunimmt. Es konnte weiter festgestellt werden, daß das Tageslicht während dieser Zeit auf die Farb-

intensität keinen Einfluß ausübt, da beim Entwickeln der Farbe im Dunkeln genau dieselben Werte erhalten werden. Die auf diese Art aufgestellte Eichkurve ist in Abb. 2 wiedergegeben. Zum Vergleich wurde auch die nach 24stündigem Stehenlassen der Farblösung erhaltene Kurve eingezeichnet. Aus der Figur ist zu entnehmen, daß die Kurven keine Geraden sind und die Reaktion demnach nicht dem BEERschen Gesetz gehorcht. Dennoch können die Messungen bis zu einer Grenzkonzentration von etwa 1,5 mg Antipyrin/ml mit genügender Genauigkeit durchgeführt werden.

Die Farbintensität ist, wie schon DEYSSON[1] in seiner Arbeit angibt, von der Temperatur in dem Sinne abhängig, daß beim Erwärmen der Farblösung die Intensität zunimmt, beim Abkühlen sich wieder verringert, was an einem Beispiel gezeigt werden soll. Zwei Farblösungen verschiedener Intensität wurden zuerst bei Zimmertemperatur gemessen, dann wurde die Lösung um einige Grade abgekühlt und nochmals gemessen, wobei folgende Extinktionswerte verzeichnet wurden:

	E bei 21° C	E bie 13° C
Lösung I	0,146	0,137
Lösung II	0,102	0,097

Da bei Temperaturschwankungen merkliche Extinktionsunterschiede auftreten, muß bei der Arbeit konstante Temperatur eingehalten werden.

Da wir bestrebt waren, nach dieser Methode Antipyrin in verschiedenen Arzneimitteln zu bestimmen, prüften wir, ob andere Stoffe, die sich in diesen Heilmitteln finden, die Reaktion stören. Es konnte festgestellt werden, daß Aspirin, Phenacetin, Pyramidon und Antifebrin keinen störenden Einfluß ausüben. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, wurde die im Gemisch jeweils vorhandene Menge von Antipyrin stets wiedergefunden.

Tabelle 2

Zusammensetzung des Gemisches		Gemessene Extinktion	Extinktion für die gleiche Menge von reinem Antipyrin
mg Substanz	ml Lösung		
1,5 Antipyrin	+ 0,5 Pyramidon	0,135	0,136
1,0 „	+ 1,0 „	0,120	0,121
0,5 „	+ 1,5 „	0,089	0,088
1,5 „	+ 0,5 Aspirin	0,135	0,136
1,0 „	+ 1,0 „	0,119	0,121
0,5 „	+ 1,5 „	0,090	0,088
1,0 „	+ 2,0 Pyramidon		
	+ 2,0 Aspirin	0,066	0,065

Arbeitsvorschrift. 5 ml einer wäßrigen Antipyrinlösung, die bis 1,5 mg Antipyrin/ml enthält, werden mit gleichem Volum p-Dimethylaminobenzaldehydreagens versetzt und in der 60. Minute nach dem Reagenszusatz zur Messung gebracht.

Reagenslösung. Man löst 0,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in einem Gemisch von 8,5 g (= 4,5 ml) konz. Schwefelsäure und 8,5 ml Wasser.

Zusammenfassung

Es wurde eine schnelle Methode zur quantitativen Bestimmung von Antipyrin mit p-Dimethylaminobenzaldehyd ausgearbeitet. Bei der Reaktion wurde die Abhängigkeit der Farbintensität von der Zeit und Temperatur durch Versuche festgestellt. Obwohl das Maximum der Farbintensität erst nach 4—5 Std erreicht wird, können die Messungen schon nach 1 Std erfolgen. Ein Einfluß des Tageslichtes beim Entwickeln der Farbe macht sich während dieser Zeit nicht bemerkbar. Die Erfassungsgrenze der Reaktion liegt bei etwa 0,03 mg Antipyrin/ml. Aspirin, Phenacetin, Antifebrin und Pyramidon stören die Reaktion nicht, weshalb die Methode zur Bestimmung von Antipyrin in verschiedenen Heilmitteln neben den genannten Stoffen geeignet ist.

Gegenüber unserer Methode hat das Verfahren von Deysson den Vorzug, daß das Beersche Gesetz voll erfüllt ist. Wir sehen jedoch als Nachteile des Verfahrens von Deysson die Tatsache an, daß das Reagens allein schon stark gefärbt ist, die Messungen erst nach 24stündigem Stehenlassen im Dunkeln erfolgen und im Bereich kleinerer Antipyrinkonzentrationen für relativ große Konzentrationsdifferenzen ein kleiner Extinktionsanstieg zu verzeichnen ist, wodurch die Genauigkeit der Bestimmung kleiner Mengen von Antipyrin herabgesetzt wird.

Literatur

[1] Deysson, G.: Ann. pharmac. franç. **7**, 237 (1949); vgl. diese Z. **134**, 454 (1951/52). — [2] Ekkert, L.: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **69**, 617 (1928). — [3] Joachimowitz, M.: Biochem. Z. **82**, 324 (1917); vgl. diese Z. **57**, 399 (1918). — [4] Pesez, M.: Ann. Chim. analyt. [4] **24**, 11 (1942); vgl. diese Z. **134**, 454 (1951/52).

Frau Prof. Dr.-Ing. M. Perpar, Ljubljana, Vegova 4 (Jugoslawien)

Department of Applied Chemistry, University College of Science & Technology, Calcutta-9 (India)

Salicylhydroxamic Acid as an Analytical Reagent

Part I — Gravimetric Estimation of Cadmium, Uranium and Vanadium

By

AJIT SANKAR BHADURI

(Eingegangen am 20. Februar 1956)

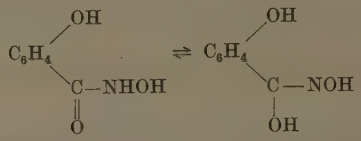
MUSANTE[12], in course of his study on the reactions of metallic ions with a number of aromatic hydroxamic acids, has described the preparation and properties of cobalt and nickel salts of salicylhydroxamic acid, having the composition, $M(C_7H_6O_3N)_2$, where M = Co or Ni. Copper and nickel were found to be precipitated quantitatively by this reagent at p_H 5.76 and 6.9 respectively; but he could not, however, succeed in effecting a satisfactory separation of the two metals under controlled p_H.

DAS GUPTA and SINGH[5] used benzhydroxamic acid for the colorimetric detection of uranium, molybdenum, vanadium and manganese, and carried out their spot tests with a 3% neutral solution of this acid. The color reaction with vanadium was utilised by the authors for the estimation of the metal. WISE and BRANDT[15] have employed it for the estimation of vanadium in alloy steels. DAS GUPTA and GUPTA[4] have also shown that the orange coloration given by oxalhydroxamic acid with uranyl ion may be used for the detection and estimation of uranium.

BHADURI and RÂY[2] reported about the possibility of the use of salicylhydroxamic acid for the gravimetric and colorimetric estimation of uranium, as well as for the colorimetric estimation of molybdenum and vanadium. XAVIER, CHAKRABURTTY and RÂY[16] have noticed the usefulness of the reagent for the gravimetric and spectrophotometric estimation of titanium.

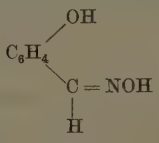
In the present paper the use of salicylhydroxamic acid as a reagent for the gravimetric estimations of cadmium and uranium, have been described. Vanadium, which gives a blue violet soluble complex that can be extracted with ethyl acetate, has also been estimated as V_2O_5 by ignition of the residue left after evaporation of the solvent. The process permits the separation of small quantities of vanadium from many other elements with the exception of iron, uranium and titanium.

The structure of salicylhydrocamic acid may be represented as

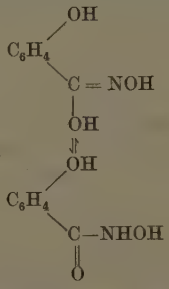


Besides the presence of a phenolic —OH, it possesses an =NOH or —NHOH reactive group. This makes it a powerful chelating ligand and a valuable analytical reagent, as it can supply either two aci- or salt-forming radicals (—OH and =NOH or —NHOH), or one aci- (phenolic —OH) and one coordinating (=NOH or —NHOH) group. In the latter case it can form inner-metallic complexes.

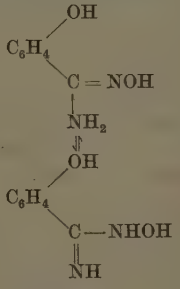
A number of metal ions, e. g. Cu^{++}, Zn^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Cd^{++}, UO_2^{++}, etc., are precipitated by salicylhydroxamic acid. Some of these may be estimated quantitatively by this reagent. It generally resembles salycyl-aldoxime and salicylamidoxime in its reactions, to which it is structurally related. They all contain similar reactive groups, —OH and =NOH or —NHOH, as is evident from the following representative structures:



Salicylaldoxime

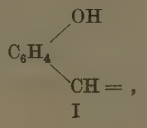


Salicylhydroxamic acid

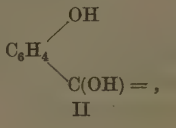


Salicylamidoxime

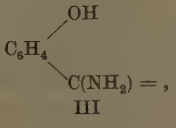
In fact, salicylhydroxamic acid and salicylamidoxime may be regarded as derived from salicylaldoxime by the replacement of hydrogen atom bound to the open chain carbon atom of the aldoxime by one —OH and —NH_2 group respectively. Or, they may all be represented as derived from hydroxylamine, H_2NOH, by the replacement of both its hydrogen atoms linked to the nitrogen with o-hydroxyphenyl methylene (I), o-hydroxyphenyl hydroxymethylene (II), and o-hydroxyphenylamino-methylene (III) group respectively.



I



II



III

Salicylaldoxime was first introduced as an analytical reagent by EPHRAIM[6] and was subsequently studied in a comprehensive manner by FLAGG and FURMAN[9]. The use of salicylamidoxime as a reagent for analytical purpose has recently been described by BANDYOPADHYAYA and RÂY[1]. The reactions of all the three reagents with various metallic ions are summarized in Table 1 (p. 111, 112) for comparison, which bring out the influence of substitution of the hydrogen atom bound to the carbon in the open chain of salicylaldoxime by an acidic —OH or a basic $—NH_2$ group in modifying the analytical behaviour of the products formed. A dilute solution of the metal ions was usually employed.

Table 1. *Reactions of Ions with the reagents*
(Cf. BANDYOPADHYAYA and RÂY[1], also WELCHER[14])
(Except where otherwise stated precipitation of the metal ions with salicylhydroxamic acid generally occurred in almost neutral solutions)

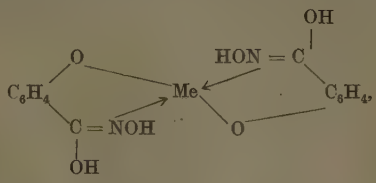
Ion	Salicylaldoxime	Salicylhydroxamic acid	Salicylamidoxime
Ag^+	Yellowish-white precipitate soluble in acetic acid and ammonia.	No precipitate.	Light yellow precipitate soluble in acids and ammonia; the solution gradually deposits metallic silver.
Pb^{2+}	Yellow precipitate at p_H 5, soluble in excess of NaOH solution.	White precipitate in neutral solution soluble in excess of NaOH solution.	Light yellow precipitate at p_H 6.6; soluble in NaOH solution.
Cu^{2+}	Greenish-yellow precipitate, complete above p_H 2.6.	Green precipitate, complete above p_H 5.8.	Light-green precipitate; complete above p_H 3.9.
Cd^{2+}	Pale-yellow gelatinous precipitate at p_H 7; soluble in excess ammonia solution.	White amorphous precipitate, soluble in ammonia and ammonium salts.	White crystalline precipitate at p_H 8.2; soluble in ammonia and ammonium salts.
Bi^{3+}	Bright-yellow precipitate at p_H 7; insoluble in excess of ammonia solution.	White precipitate, soluble in excess of NaOH solution.	Yellow precipitate at p_H 9, stable in excess of NaOH solution.
Mn^{2+}	Green to brown precipitate at p_H 9; soluble in large excess of NaOH or ammonia.	Dirty-brown precipitate; soluble in strong ammonia or NaOH solution.	Dirty-green precipitate at p_H 8.7; soluble in excess of NaOH solution.
Co^{2+}	Brown precipitate at p_H 5.6; soluble at about p_H 9.4.	Brown precipitate, soluble in NaOH solution.	Brown precipitate at p_H 6.9; soluble in excess of NaOH solution.
Ni^{2+}	Green precipitate; complete from p_H 7 to 9.9; soluble in concentrated alkali.	Green precipitate, soluble in ammonia or alkali.	Light-green precipitate at p_H 6.7 in the cold, but greyish-violet on standing or rapidly on warming; soluble in ammonia.

Table 1 (Contd.)

Ion	Salicylaldoxime	Salicylhydroxamic acid	Salicylamidoxime
Zn^{2+}	Light-yellow precipitate at p_H 6.5; soluble in ammonia.	White precipitate, soluble in alkali.	White precipitate at p_H 7.2; soluble in alkali.
VO_3^-	Black precipitate between 0.05 to 1 N acid solution; at most 60 to 70 per cent of vanadium precipitated.	Blue-black precipitate in acid solutions; completely decomposes in alkali; gives strong blue-violet color in dil. soln. in acid.	Greenish-black precipitate in H_2SO_4 solution and light-yellow color in alkaline solution.
Ti^{4+}	Orange-yellow precipitate in acid solution, decomposed by alkali; the precipitate is soluble in amylalcohol to give a yellow solution.	Same as aldoxime.	Same as aldoxime.
Pd^{2+}	Yellow precipitate in acid solution; soluble in NaOH solution.	No precipitate.	Yellow precipitate in acid solution in presence of NaCl; soluble in ammonia and NaOH solution.
Fe^{3+}	Gives a red coloration only.	Violet color from p_H 0.88—1.8, red from 2.05—7.6, and orange-yellow above 8.4. Precipitation takes place at p_H 1.8—6.69 from concentrated solution. The precipitate is soluble in strong acid or dilute alkali giving violet or orange-red solutions.	Red-violet color at p_H 3.6–4.0 and orange-red above p_H 6.0. In concentrated solution precipitate appears at p_H 5.5—6.0, which dissolves in excess of NaOH to form orange-red solution.
UO_2^{2+}	Slight-orange color, intensified in alkaline solution; decomposed by excess alkali.	Orange-red crystalline precipitate complete at p_H 4.4 to 5.4. The precipitate is soluble in acids and alkali.	Orange-colored precipitate at p_H 4.6. Precipitate is soluble in acid and alkali forming orange-yellow solution.
MoO_4^{2-}	Orange color in dilute acid, yellow in dilute alkali; color fades away in strong alkali.	Bright-yellow crystalline precipitate; decomposed by alkali but not by dil. acid.	Yellow color in acid (p_H about 4.0); color discharged by strong acid or alkali.

From the reactions tabulated above, it is apparent that salicylhydroxamic acid resembles salicylaldoxime and salicylamidoxime in general, but differs in certain respects from both, particularly in its reactions with Ag^+, Fe^{3+}, VO_3^-, etc. Furthermore, while salicylamidoxime is amphoteric and salicylaldoxime is neutral, salicylhydroxamic acid behaves as a weak acid.

Following the known constitution of metal salicylaldoxime compounds (Cf. FEIGL and BONDI[7], as well as COX and co-workers[3]), the complex compounds of bivalent metals with salicylhydroxamic acid, where two molecules of the ligand are involved, may be represented by the following structure:



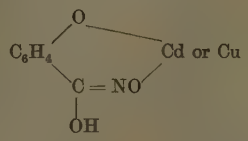
where Me is a bi-valent metal ion.

The solubility of these compounds in strong alkali solutions is presumably due to salt formation by the =NOH group, which changes the non-electrolytic complex into an anionic one (Cf. FEIGL and SUTER[8]; THILO and FRIEDRICH[13]).

From a comparison of the p_H-value of precipitation of the copper salt of salicylhydroxamic acid with those of salicylaldoxime and salicylamidoxime (Cf. Table 1) it may be suggested, following IRVING and WILLIAMS[10], that the stability of the copper complexes of the three reagents follows the order:

Salicylaldoxime > Salicylamidoxime > Salicylhydroxamic acid
(p_H 2.6) (p_H 3.9) (p_H 5.8)

Cadmium and copper form normal salts with salicylhydroxamic acid with only one molecule of the reagent. The structure of these compounds may be represented as:



The use of salicylhydroxamic acid as a reagent for the colorimetric estimation of uranium, molybdenum, vanadium and iron will be discussed in Part II of this paper.

Experimental

Reagent. The reagent, salicylhydroxamic acid was prepared by the method described by JEANRENAUD[11], but modified as follows:

Hydroxylamine hydrochloride (3.5 gm.) was added to 50 ml. of a 12% solution of caustic soda and cooled to room temperature. Methyl salicylate (5 gm.) was added dropwise with stirring to this solution and the mixture was left overnight. From the straw-yellow solution, the hydroxamic acid was precipitated with 2 N hydrochloric acid. The product was recrystallised from hot water containing a little acetic acid.

The compound forms white needle-shaped crystals, m. p. 168°—170° C. The acid is difficultly soluble in cold water and alcohol. Solubility is about 0.5% at 30° C.

0.5 gm. of salicylhydroxamic acid was dissolved in 100 ml. of water by shaking and warming on water-bath. It was cooled and filtered. Freshly prepared solutions were always used. An aqueous solution of the reagent when exposed to light for a few days turns light yellow in color. The decomposition becomes rapid in presence of alkali. But the solution can be preserved for a longer time, if stored in amber-colored bottles.

Estimation of Cadmium

The cadmium compound was prepared by treating a solution of cadmium chloride with an excess of the reagent and heating the mixture to boiling. Dilute ammonia was then added dropwise to the mixture when a curdy-white precipitate appeared. It was allowed to settle on the water-bath, filtered hot and washed with hot water. The compound was dried at 110° C to a constant weight. (Found: Cd, 42.65, 42.60, $Cd(C_7H_5O_2N)$ requires Cd, 42.67%.

Standard solution. Standard solution of cadmium was prepared from cadmium chloride (Merck) and the cadmium content per ml. was determined by precipitation with oxine.

Procedure. The solution of cadmium (vol. 150 ml.) should be faintly acid and should contain about 0.1 gm. cadmium for good results. The cadmium solution should also be free from ammonium salts except in small amounts. This was heated to boiling and treated with the reagent in slight excess. Dilute ammonia was then added dropwise until the solution becomes faintly ammoniacal. A curdy-white precipitate of the cadmium compound appeared, which was allowed to settle on the water-bath for some time*. The mixture was cooled to room temperature and filtered

Table 2

Cadmium present gm.	Weight of the cadmium compound gm.	Cadmium found gm.	Error mg.
0.02801	0.0659	0.02812	+ 0.11
0.04482	0.1054	0.04490	+ 0.08
0.05602	0.1312	0.05600	— 0.02
0.06720	0.1575	0.06720	0.00
0.08403	0.1971	0.08408	+ 0.05
0.10080	0.2362	0.10080	0.00
0.11200	0.2639	0.11260	+ 0.60

* Presence of about 1% sodium acetate makes the cadmium precipitate granular, which can then be filtered and washed quickly. The precipitate is otherwise slimy in nature. An excess of sodium acetate has, on the other hand, a powerful solvent action on the cadmium precipitate.

through an asbestos gooch. The precipitate was washed by decantation with cold water and dried at 110° C. Factor for Cd = 0.426. The results are recorded in the Table 2.

Estimation of Uranium

The uranium compound was prepared by heating an acid solution of uranium salt with an excess of salicylhydroxamic acid and neutralizing with dilute (N/5) alkali. Bright orange-red crystals separated out from the solution. The mixture was left on the water-bath until the precipitate settled down. This was then filtered, washed with water and dried to a constant weight at 105°—110° C.

The uranium compound is almost insoluble in water and alcohol. It is soluble in alkali forming an orange-colored solution from which acids precipitate the original compound. The formation of this insoluble compound serves as the basis for the gravimetric estimation of uranium as described below. (Found: U, 38.85, 39.00; N, 4.65, $UO_2(C_7H_6O_3N)_2 \cdot 2\,H_2O$ requires U, 39.02%; N, 4.57%).

Table 3. *Effect of Time, Temperature and p_H on the Precipitation*

Time hours	Uranium present gm.	Wt. of the uranium compound gm.	Uranium found gm.
	Temp. 30° C., p_H 5.0		
1	0.02345	0.0390	0.01522
2	0.01876	0.0337	0.01311
3	0.07036	0.1789	0.06981
4	0.03752	0.0960	0.03746
5	0.10550	0.0265	0.10340
Overnight	0.02814	0.0714	0.02787
„	0.06096	0.1550	0.06048
	Temp. 10° C., p_H 5.0		
1	0.03752	0.0889	0.03469
2	0.03752	0.0961	0.03750
3	0.03752	0.0965	0.03766
4	0.03752	0.0960	0.03748
5	0.03752	0.0962	0.03753

p_H	Uranium present gm.	Weight of the uranium compound gm.	Uranium found gm.	% precipitated
		Temp. 10° C., Time 2 hours.		
3.20	0.03752	0.0929	0.03625	96.6
3.60	0.03752	0.0943	0.03680	98.0
3.90	0.03752	0.0949	0.03704	98.6
4.46	0.03752	0.0961	0.03752	100.0
4.50	0.03752	0.0962	0.03752	100.0
5.18	0.03752	0.0960	0.03752	100.0
5.33	0.03752	0.0962	0.03752	100.0
5.40	0.03752	0.0961	0.03752	100.0
5.52	0.03752	0.0957	0.03734	99.5
5.58	0.03752	0.0956	0.03730	99.4
5.90	0.03752	0.0952	0.03714	99.0

Standard Solution. A 1% solution of uranyl nitrate (E. Merck—Guaranteed Reagent) was prepared with a few drops of A.R. quality HNO_3. The solution was standardized by determining uranium as U_3O_8.

In order to determine the optimum conditions for complete precipitation, the effect of time, temperature and the quantity of reagent necessary were first studied. The results are given in Table 3 (p. 115).

It is evident from the Table 3 that the complete precipitation depends upon time, temperature and p_H; the optimum conditions are given by p_H 4.4—5.4, time at least 2 hours and temperature 10° C.

Procedure. The uranyl nitrate solution containing about 0.05 gm. of uranium was diluted to 100 ml. and then 50 ml. of the reagent solution were added to it. The mixture was afterwards treated with 0.1 N NaOH solution till the solution attained a p_H value of 4.4—5.4. The p_H was approximately determined by B.D.H. wide range and B.D.H. 4055 indicator papers. The solution turns red at this point. With low concentration of uranium the precipitate did not appear immediately. It was left on the water-bath for some time with occasional stirring when the reddish-brown precipitate of the uranium compound separated out. This was allowed to settle completely on the water-bath and then left in a refrigerator for at least 2—3 hours. The precipitate was filtered through a tared gooch, washed first by decantation with cold water (acidified—p_H 4.5—5), then with cold distilled water and finally with absolute alcohol. The precipitate was dried at 105°—110° C. Factor for U = 0.3902.

The results are tabulated in Table 4.

Table 4

Uranium present gm.	Weight of the uranium compound gm.	Uranium found gm.	Error mg.
0.09752	0.2496	0.09730	— 0.22
0.05851	0.1497	0.05841	— 0.10
0.04876	0.1251	0.04881	+ 0.05
0.03901	0.1001	0.03902	+ 0.01
0.03413	0.0874	0.03410	— 0.03
0.02438	0.0626	0.02443	+ 0.05
0.00975	0.0251	0.00979	+ 0.04

Uranium has also been estimated colorimetrically by this reagent (vide Part II).

Estimation of Vanadium

With vanadates salicylhydroxamic acid forms a blue to intense violet coloration, which can be quantitatively extracted with organic solvents like ethyl acetate. The ethyl acetate extract after separation from the aqueous layer can be evaporated to dryness and vanadium estimated as V_2O_5 after ignition. The colorimetric estimation of vanadium is also based upon this behaviour, which will be described in a separate part.

Small quantities of vanadium in presence of alkalis, alkaline earths, magnesium and molybdenum can be satisfactorily estimated in this way.

Procedure. The solution of vanadate containing less than 5×10^{-3} gm. of vanadium in a volume of 25—30 ml. was made slightly alkaline. The solution was quantitatively transferred to a glass separating funnel having a capacity of 75—100 ml. and was treated with 0.1 gm. of salicylhydroxamic acid, 10 ml. of pure ethyl acetate and a few drops of 2 N hydrochloric acid to make it distinctly acidic. The mixture was shaken repeatedly till the aqueous layer became colorless. This was then allowed to stand for some time and the ethyl acetate layer which occupied the upper region was cautiously removed to a tared platinum crucible and carefully evaporated to dryness on the water-bath. The residue was dried at 110° C. and finally ignited in air. Vanadium was weighed as V_2O_5. The results are given in Table 5.

Table 5

Vanadium present gm.	Foreign substances	Weight of V_2O_5 gm.	Vanadium found gm.
0.002611	NaCl — 1 gm.	0.0046	0.002578
0.005222	NaCl — 2 gm.	0.0093	0.005212
0.002611	KCl — 1 gm.	0.0047	0.002634
0.002611	$BaCl_2$ — 1 gm.	0.0047	0.002634
0.002611	$CaCl_2$ — 1 gm.	0.0047	0.002634
0.002611	$MgSO_4$ — 1 gm.	0.0048	0.002699
0.002611	Ammonium molybdate — 0.1 gm.	0.0048	0.002699

Considering the fact that the weighing was made in a very sensitive balance of the macro-type, the results may be regarded quite satisfactory. It might be, however, pointed out that a volumetric estimation of the extracted vanadium would have furnished more closely agreeing results.

The nature and composition of the colored product will be discussed in a separate part.

The author's grateful thanks are due to Professor P. RÂY of the Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta, for his kind interest and encouragement as also for all the facilities of his laboratory.

Summary

Salicylhydroxamic acid has been used as an analytical reagent for the gravimetric estimation of cadmium and uranium. Vanadium gives a bluish-violet soluble complex which can be extracted with solvents like ethyl acetate; from this, vanadium can be estimated by evaporation and ignition to V_2O_5. It permits the separation of small quantities of vanadium from many other elements with the exception of iron, uranium and titanium.

References

[1] BANDYOPADHAYA, D., and P. RÂY: J. Indian chem. Soc. **33**, 21 (1956). — [2] BHADURI, A. S., and P. RÂY: Sci. and Cult. **18**, 97 (1952). — [3] COX, E., F. PINKARD, W. WARDLAW and K. WEBSTER: J. chem. Soc. **1935**, 459, 1475. — [4] DAS

Gupta, A. K., and J. Gupta: J. Sci. Ind. Res. 9 B, 237 (1950). — [5] Das Gupta, A. K., and M. M. Singh: J. Sci. Ind. Res. 9 B, 251 (1950); 11 B, 268 (1952). — [6] Ephraim, F.: Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1928 (1931); 64, 1210, 1215 (1931); cf. Z. analyt. Chem. 83, 144 (1931); 91, 369 (1933). — [7] Feigl, F., and A. Bondi: Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2819 (1931). — [8] Feigl, F., and H. Suter: J. chem. Soc. 1948, 378. — [9] Flagg, J. F., and N. H. Furman: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 12, 529, 663 (1940); cf. Z. analyt. Chem. 127, 144 (1944). — [10] Irving, H. M., and R. J. P. Williams: Nature 162, 746 (1948). — [11] Jeanrenaud, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 1273 (1889); cf. Beilstein, Handb. org. Chem. Vol. 10, p. 98. — [12] Musante, C.: Gazz. chim. ital. 78, 536 (1948); cf. Chem. Abstr. 43, 2116 (1949). — [13] Thilo, E., and K. Friedrich: Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2998 (1929). — [14] Welcher, F. J.: Organic Analytical Reagents, Vol. III, pp. 259—271, D. Van Nostrand Co., Inc. (1947). — [15] Wise, W. M., and W. W. Brandt: Analyt. Chemistry 27, 1392 (1955). — [16] Xavier, J., and A. K. Chakraburtty and P. Ray: Sci. and Cult. 20, 146 (1954).

A. S. Bhaduri, Department of Applied Chemistry, University College of Science & Technology, 92, Upper Circular Road, Calcutta-9, India

---

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Kupfer. A. Okáč und J. Horák[1] berichten über eine neue sehr empfindliche und spezifische Kupferreaktion mit *5,7-Dioxy-4-methylcumarin* als Reagens, das nach H. Pechmann und J. B. Cohen[2] aus Phloroglucin und Acetessigester dargestellt werden kann. Beim Versetzen von 2 ml Lösung der Probe mit 0,5 ml Reagenslösung (1 g + 10 ml konz. Ammoniak, mit Wasser auf 250 ml ergänzt) und 1 ml 10%iger Ammoniaklösung entsteht in Gegenwart von Cu^{2+} allmählich, rascher nach Zugabe eines Tr. von 3%igem Wasserstoffperoxyd eine intensive Rotfärbung, die sich nach dem Ansäuern mit organischen Lösungsmitteln ausschütteln läßt. Die Empfindlichkeit der Reaktion entspricht $p_D = 6$. Wenn man die durch ihre Farbe störenden Metallhydroxyde abfiltriert, ist die Reaktion für Kupfer spezifisch. Bei Zugabe von H_2O_2 stören auch die maskierenden Anionen (CN^-, SCN^-, $[Fe(CN_6)]^{4-}$, J^-, organische Oxysäuren) nicht. Ag-, Pt-, Au-salze werden durch das Reagens zu den Metallen reduziert. Pb^{2+} und Hg^{2+} geben gelbe, bzw. orangerote bis braune Niederschläge. Die Kupferreaktion kommt durch eine spezifische, katalytische Wirkung von Cu^{2+} zustande, über deren Mechanismus aber vorläufig nichts näheres bekannt ist. A. Kurtenacker

R. P. Singh und V. Shankar[3] haben gefunden, daß das *Ammoniumsalz der Diphenylthioviolursäure* ein geeignetes Reagens für die gewichtsanalytische Kupferbestimmung ist. Zwischen p_H 7,2 und p_H 8,0 entsteht eine braune quantitative Fällung. Die Fehler sind kleiner als 0,5%. — *Ausführung.* Etwa 35 ml der neutralen Kupfersulfatlösung mit annähernd 0,07 g Cu säuert man mit 2—3 ml verd. Schwefelsäure an und stellt mit verd. Ammoniak den p_H-Wert 7,2 bis 8,0 ein (Potentiometer und Chinhydronelektrode). Dann gibt man bei 85° C langsam die Reagenslösung

[1] Chem. Listy 49, 1402—1403 (1955) [Tschechisch]. Univ. Brünn (Tschechoslow.).
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 2189 (1884).
[3] J. Indian chem. Soc. 32, 557—558 (1955). Univ. Delhi (Indien).

hinzu, bis die Fällung quantitativ ist, wozu etwa ein doppelter Überschuß an Reagens erforderlich ist. Den Niederschlag kocht man noch 2—3 min, filtriert nach ½ Std durch Glasfiltertiegel Nr. 3, wäscht mit heißem Wasser und trocknet bei 110° C oder über geschmolzenem $CaCl_2$. — Zur Darstellung des Reagenses kondensiert man Diphenylthioharnstoff mit Malonsäure bei Gegenwart von Acetylchlorid und führt die entstehende Diphenylbarbitursäure mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure in die Diphenylthioviolursäure über, aus welcher man durch Eindampfen mit überschüssigem Ammoniak das Ammoniumsalz in fester Form erhält.

G. Denk

Die Brauchbarkeit von Salicylaldoxim für die heterometrische Mikrobestimmung von Kupfer neben anderen Metallen haben M. Bobtelsky und E. Jungreis[1] untersucht. Apparatur und Verfahren waren die gleichen wie bei den früheren Untersuchungen[2]. Ein Thermostat, der die Temperatur der Lösung auf 20° ± 0,1° C hielt, brachte keine Erhöhung der Genauigkeit. Zu den Kupfertitrationen wurde im Allgemeinen ein Blaufilter verwendet. Bei Anwesenheit von Eisen benutzte man Rot- und bei Chrom Grünfilter. Andere Filter wurden nicht angewendet, auch nicht bei gefärbten Lösungen. Die Fällung der Kupfer-Salicylaldoximverbindung ist vollständig im p_H-Gebiet von 3—10. In 0,01 m Schwefelsäure ist die Löslichkeit ungefähr 10 mal größer als in 0,1 m Essigsäure; sie beträgt etwa $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l (in 0,01 m H_2SO_4). Die Anwesenheit von Essigsäure hat den Vorteil, daß man Maskierungsmittel verwenden kann. Die Titrationen in Gegenwart von Fremdmetallen wurden alle in 0,1 m essigsaurer Lösung durchgeführt. Neben etwa 99% zweiwertiger Fremdmetalle (untersucht wurden Mg, Ba, Zn, Mn, Ni, Co, Cd und Pb) kann 1 mg Cu in 10 ml Lösung mit einem Fehler von 1—2% bestimmt werden. Nur Barium verursacht einen größeren Fehler. Neben etwa 95% Al, Cr oder Fe beträgt der Fehler 0—3%. Bei der Bestimmung in Anwesenheit von Al oder Cr ist ein Zusatz von Citrat oder besser Tartrat (0,2 m) erforderlich; bei Fe muß Citrat verwendet werden. Komplexon III verhindert die Fällung des Kupfers mit Salicylaldoxim.

F. Schärtl

Die komplexometrische Kupferbestimmung läßt sich *potentiometrisch* mit dem Platin/Kalomel-Elektrodensystem gut verfolgen, berichten R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West[3]. Man fügt zu 20 ml der ammoniakalischen Kupferlösung 3 bis 5 g Ammoniumacetat und titriert so bei p_H 5—6 mit 0,01—0,5 m Komplexonlösung (Äthylendiamintetraessigsäure). Die störenden Elemente Eisen(III), Aluminium, Cadmium, Zink, Mangan, Nickel, Kobalt und Blei müssen entfernt werden. Zur besseren Erkennung des Äquivalenzpunktes trägt man nach dem Differentialverfahren der potentiometrischen Titration $d\,mV$ gegen Milliliter der Maßlösung auf. Zur Messung verwendet man das Oxydationspotential Cu(II)/Cu(I), das im Laufe der Titration am Äquivalenzpunkt einer plötzlichen Änderung unterworfen ist, weil die Stabilität des Cu(II)-Komplexon-Komplexes viel größer ist als die des Cu(I)-Komplexon-Komplexes[4].

K. Brodersen

Komplexometrische Titration von Kupfer, Zink, Calcium und Magnesium. W. J. Blaedel und H. T. Knight[5] weisen mit Hilfe der Hochfrequenzmethode[6]

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 449—454 (1955) Univ. Jerusalem (Israel).

[2] Vgl. diese Z. **144**, 123—126 (1955).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 226—229 (1955). Univ. Birmingham.

[4] Vgl. Belcher, R., D. Gibbons u. T. S. West, Anal. chim. Acta **12**, 107 (1955); vgl. diese Z. **148**, 145 (1955/56).

[5] Analyt. Chemistry **26**, 743—746 (1954). Univ. Madison, Wis. (USA).

[6] Blaedel, W. J., and H. V. Malmstadt: Analyt. Chemistry **24**, 455 (1952); vgl. diese Z. **139**, 43 (1953).

nach, daß die direkten Titrationen von 0,01 m Cu-, Zn-, Ca- und Mg-Lösungen mit 0,01 m Komplexon III-lösung innerhalb weiter p_H-Bereiche genau stöchiometrisch verlaufen. Die relativen Fehler sind nicht größer als 0,1%. — Für die *Cu-Bestimmung* sind p_H-Werte bis zu p_H 2,5 herab zulässig. Am besten arbeitet man in ammoniakalischer Lösung, die mindestens so viel Ammoniak enthalten soll, daß kein Kupferniederschlag entsteht. Die NH_3-Konzentration kann aber auch bis zu 2 m betragen ohne zu stören. — Die *Zn-Bestimmung* ist bis zu p_H 3,5 herab genau durchführbar. Am günstigsten ist auch hier die ammoniakalische Lösung, die aber in bezug auf NH_3 nicht stärker als 0,5 m sein soll. Man versetzt die Probelösung am besten mit konz. Ammoniaklösung, bis sich der $Zn(OH)_2$-Niederschlag gerade wieder löst und fügt noch 1 ml Ammoniaklösung im Überschuß zu. — Bei der *Ca-Bestimmung* soll der p_H-Wert 8 oder höher sein. Man kann Ammoniak, Äthylendiamin oder Natriumhydroxyd zum Alkalischmachen benutzen. Kleine Carbonatmengen stören nicht. — Die *Mg-Bestimmung* ist in Chloridlösung schärfer durchzuführen als in Sulfatlösung. Der p_H-Wert soll 10 oder höher sein. Bei der Hochfrequenztitration ergeben sich ungenaue Werte, wenn man die Lösung zuerst alkalisch macht und dann erst titriert. Man verfährt am besten so, daß man der zu prüfenden Lösung 1—2 ml Komplexonlösung weniger zufügt als zum Erreichen des Endpunktes notwendig ist; dann wird mit 1 bis 10 ml konz. Ammoniak versetzt und zu Ende titriert. Ob diese Arbeitsweise auch für die übliche visuelle Ausführung der Mg-Bestimmung zu empfehlen ist, wurde nicht geprüft. A. Kurtenacker

Seltene Erden. *Zum Nachweis der Seltenen Erden in natürlichen kalkhaltigen Substanzen*, wie Korallen, Stalaktiten, Fossilien von Mollusken und Kalksintergesteinen, beschießt E. Iwase[1] die Probe mit Kathodenstrahlen und zerlegt das auftretende Luminescenzlicht spektral. — Etwa 10 g der Substanz werden in Salzsäure gelöst. Die Lösung wird mit Ammoniak etwas abgestumpft und mit 2 g Oxalsäure versetzt. Die ausgefallenen Oxalate von Calcium und den Seltenen Erden werden zu den Oxyden verglüht, diese wieder in Salzsäure gelöst, noch einmal mit einer bedeutend kleineren Menge Oxalsäure (0,5 g) gefällt und wieder calciniert. Dabei findet eine etwa 50fache Anreicherung der Seltenen Erden statt. Das Oxydgemisch wird dann mit Kathodenstrahlen beschossen und die dabei entstehende Luminescenzstrahlung spektral zerlegt und auf Seltene Erden untersucht. — In Korallen, Stalaktiten und Mollusken wurden wechselnde Mengen Dy und Pr, teilweise auch Sm und Tb gefunden, dagegen keine Seltenen Erden in Kalksintergesteinen verschiedener Herkunft. G. Denk

Die quantitative spektrochemische Analyse von Elementen der Selteaen Erden beschreiben V. A. Fassel, B. Quinney, L. C. Krotz und C. F. Lentz[2]. Sie beziehen sich dabei auf ältere Arbeiten von V. A. Fassel u. Mitarb.[3], in denen Einzelheiten der Apparatur beschrieben sind. Die Untersuchung dient der Bestimmung von Verunreinigungen der Seltenen Erden Dy, Ho und Er durch andere Seltene Erden, für die folgende Analysenlinienpaare angewandt werden:

Grundelement Dy	Tb 4318,85	Y 3601,92	Ho 3456,00	Er 4007,97	Å;
	Dy 4319,21	Dy 3611,90	Dy 3443,46	Dy 4005,48	
Grundelement Ho	Y 4374,94	Y 3982,59	Dy 4221,10	Er 3906,32	Å;
	Ho 4379,14	Ho 3966,85	Ho 4221,62	Ho 3910,30	

[1] Bull. chem. Soc. Japan 28, 347—350 (1955). Inst. of Scient. Res., Komagome, Bunkyo-ku, Tokyo (Japan).

[2] Analyt. Chemistry 27, 1010—1014 (1955). State College, Ames, Iowa (USA).

[3] Fassel, V. A., H. D. Cook, L. C. Krotz and P. W. Kehres: Spectrochim. Acta 5, 201 (1952); Fassel, V. A., und H. A. Wilhelm: J. Opt. Soc. Amer. 38, 518 (1948).

Grundelement Er $\frac{\text{Y } 4374{,}94}{\text{Er } 4382{,}17}$ $\frac{\text{Dy } 3898{,}54}{\text{Er } 3891{,}65}$ $\frac{\text{Ho } 3456{,}00}{\text{Er } 3436{,}95}$ $\frac{\text{Tm } 3362{,}61}{\text{Er } 3328{,}30}$ Å;
$\frac{\text{Yb } 3987{,}99}{\text{Er } 3977{,}57}$ $\frac{\text{Yb } 2970{,}56}{\text{Er } 2986{,}69}$ Å.

Die Anregung erfolgt im Gleichstrombogen, 250 V bei 17—18 A zwischen Graphitelektroden. Die Oxyde der Seltenen Erden werden geglüht und im Verhältnis 1:1 mit Graphitpulver vermengt. 15 mg dieser Mischung werden in die Bohrung der unteren als Anode geschalteten Graphitelektrode eingedrückt. Die Auswertung erfolgt in der üblichen Weise an Hand von Eichkurven, die mit Hilfe synthetisierter Standardproben aufgestellt wurden. Interessant sind Beobachtungen über die Selbstumkehr der Holmiumlinie 3456,00 Å. Diese erscheint bei einer Mischung von 1 Teil Ho_2O_3 in 20 Teilen Graphitpulver bei Anregung im Gleichstrombogen mit 3—4 A als breite nicht selbstumgekehrte Linie ohne jede Feinstruktur, während sie bei 10 A in der Mitte selbstumgekehrt mit leichter Struktur erscheint, und die Flanken der Linie mit einem Abstand von etwa 0,25 Å in Emission auftreten.

Das in der vorstehend referierten Arbeit angewandte Analysenverfahren benutzen H. J. Hettel und V. A. Fassel[1] zur *Bestimmung von Spuren gewisser Seltener Erden in Zirkonium.* Dieses Problem ist deshalb wichtig, weil noch Spuren von $1 \cdot 10^{-6}$ % der Seltenen Erden die Brauchbarkeit des Zirkoniums in thermischen Reaktoren wesentlich beeinträchtigen. Da die spektrographische Grenzempfindlichkeit für die in Frage kommenden Seltenen Erden bei etwa $5 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ % liegt, müssen diese zuvor durch eine Trennung im Ionenaustauscher angereichert werden. Als Träger für die Seltenen Erden wird hierbei Yttrium verwendet. Die Ionenaustauscherapparatur muß widerstandsfähig gegen Fluorwasserstoffsäure und Salzsäure sein und wird deshalb aus den Kunststoffen PVC und Polyacrylat hergestellt. Einzelheiten über den Arbeitsgang müssen der Originalarbeit entnommen werden. Für die spektrographische Analyse dient Yttrium als Bezugselement. Folgende Analysenlinienpaare werden verwendet: Tb 3218,43/Y 3182,42, Gd 3350,48/Y 3377,71, Gd 4327,10/Y 4291,03, Dy 3407,80/Y 3393,12, Dy 3407,80/Y 3450,95, Ho 3453,14/Y 3393,12, Ho 3453,14/Y 3450,95, Sm 4334,14/Y4291,03 Å. Das Verfahren wird mit Proben bekannter Gehalte an Seltenen Erden geprüft.

J. van Calker

Über die Trennung der dreiwertigen Seltenen Erden durch Verteilen zwischen zwei Lösungsmitteln berichten W. Fischer, G. Braune, W. Dietz, O. Jübermann, G. Krause, K.-E. Niemann und G. Siekemeier[2]. Die Verteilungsmethoden sind den klassischen Methoden der fraktionierten Fällung und Kristallisation wegen des geringeren Zeitbedarfs und der Möglichkeit der Automatisierung des Prozesses überlegen, bieten aber auch gegenüber der Trennung mit Hilfe von Ionenaustauschern im präparativen Maßstabe große Vorteile wegen des großen Zeit- und Substanzbedarf der Ionenaustauschertrennung. Eine Apparatur zur automatischen multiplikativen Verteilung ist im Original beschrieben. Untersucht wurde die Verteilung der Nitrate der Seltenen Erden zwischen wäßriger Lithiumnitratlösung und Diäthyläther. Dabei kann man z. B. Gadoliniumoxydpräparate in 99,5%iger Reinheit oder ein 99%iges Präparat in 50%iger Ausbeute erhalten. Nimmt man bei gleicher wäßriger Phase n-Pentanon—2 als organische Phase, so benötigt man weniger Zeit zum Erreichen der gleichen Trennwirkung, weil die Löslichkeit der dreiwertigen Seltene Erden-Nitrate in diesem Lösungsmittel größer ist als in Äther. Aus den umfangreichen Untersuchungen ergibt sich für die Praxis der Trennung der Seltenen

[1] Analyt. Chemistry 27, 1311—1314 (1955).

[2] Angew. Chem. 66, 317—325 (1954). Techn. Hochsch., Hannover.

Erden, daß man zur Trennung von Lanthan/Cer/Praseodym das Pentanonsystem dem Äthersystem vorzieht. Das gleiche gilt für die Trennung von Dysprosium/Holmium/Erbium. Dagegen ist das Pentanon für die Trennung von den Erden von Er bis Lu oder innerhalb der Gruppe von Nd bis Dy ungeeignet. Im allgemeinen weisen Systeme mit Äthern als organische Phase jedoch bessere Trenneffekte auf. Höhere aliphatische und aromatische Äther extrahieren geringere Mengen Erdnitrate als Diäthyläther. Diäthyläther einiger Glykole aber zeigen gute Trenneffekte bei zugleich wesentlich größeren Absolutwerten der Verteilungskoeffizienten als Diäthyläther selbst. K. BRODERSEN

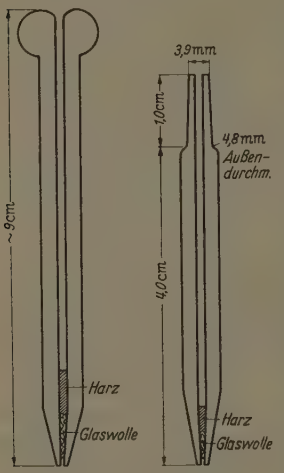


Abb. 1. Ionenaustauschersäulen nach STEWART

D. C. STEWART[1] beschreibt die *Trennung und Messung unwägbarer Mengen von radioaktivem Yb, Tm, Er, Tb und Lu.* Das Verfahren beruht darauf, daß sehr kleine Mengen (etwa 10 μl) der möglichst neutralen Chloridlösung der Seltenen Erden auf kleine Ionenaustauschkolonnen (Abb. 1a und b) gegeben und mit 0,25 m Glykolsäurelösung, die 0,05% Aerosol OT (Netzmittel) enthält, in der Weise eluiert wird, daß jeder Tropfen für sich gesondert auf einer Zählschale aufgefangen wird. Dies läßt sich z. B. mit der in Abb. 2 gezeigten Anordnung erreichen: Die Erdsalzlösung wird auf die Kolonne *C* (Ausführung vgl. Abb. 1a) gegeben, die Kolonne dann mit Elutionsmittel gefüllt und über den Kugelschliff an die Bürette *B* angeschlossen. Nun eluiert man in der Weise, daß die austretende Lösung

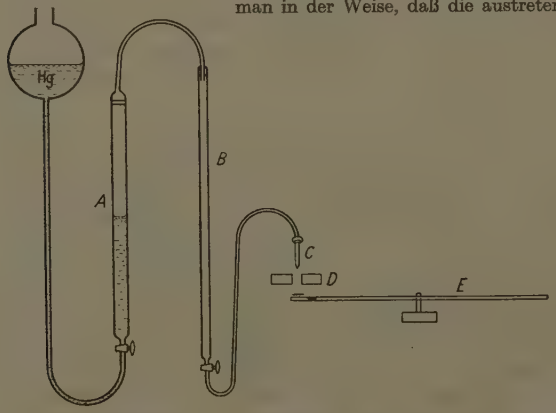


Abb. 2. Anordnung zur Trennung durch Ionenaustausch nach STEWART

in einzelnen Tropfen durch den photoelektrischen Zähler hindurchfällt, der nach dem Fallen jedes Tropfens den Drehtisch *E* um eine Position weitersteuert. Die einzelnen

[1] Analyt. Chemistry 27, 1279—1282 (1955). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill.

aufgefangenen Tropfen werden gemessen. Eine Elution läßt sich in weniger als 20 min ausführen; Lu, Tm und Er werden dabei in dieser Reihenfolge gut voneinander getrennt, wie an Hand von Elutionskurven gezeigt wird. Als günstigste Bedingungen erweisen sich die folgenden: Als Austauschharz dient Dowex 50 in K^+ oder NH_4^+-Form, möglichst feinkörnig, durch Aufschlämmen erhalten; nur Fraktionen mit einer Sedimentationszeit von 2—18 Std sind gut brauchbar. Der p_H-Wert soll 3,48 bis 3,58 betragen. Er wird durch Einleiten von NH_3-Gas in die Glykolsäurelösung eingestellt. Die Elutionsgeschwindigkeit hängt von der Korngröße des Austauschharzes ab. Auf die Brauchbarkeit des Verfahrens zur Abtrennung kurzlebiger Seltenerdaktivitäten wird hingewiesen; im Original findet sich eine ausführliche Diskussion der verschiedenen, die Methode beeinflussenden Faktoren. F. Weigel

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Bestimmung der Jodzahl. H. Stähli[1] untersuchte die Brauchbarkeit der Jodzahlbestimmungsmethoden nach Hanuš, Kaufmann und Wijs. Er stellte fest, daß die Jodzahlbestimmung nach Hanuš unzuverlässige Werte gibt und daher abzulehnen ist. Besonders gute Werte gibt die verbesserte Wijssche Methode, die als Absolutwerte angenommen werden dürfen und mit den Hydrierjodzahlen (nach Kaufmann) übereinstimmen. Eine Übereinstimmung der Jodzahlwerte von Wijs mit den nach der bromometrischen Methode von Kaufmann ermittelten Werten wurde fast immer festgestellt. Der besondere Vorteil der verbesserten Wijsschen Methode liegt darin, daß die Einwirkungsdauer des Halogens von 2—24 Std variiert werden kann, ohne daß sich die Jodzahl ändert. Durch Zusatz von Quecksilberacetatlösung kann die Addition des Halogens so beschleunigt werden, daß eine Einwirkungszeit von 5 min genügt. — *Ausführung.* Die modifizierte Wijs-Lösung enthält rund 7 g überschüssiges Jod/l. Sie wird folgendermaßen hergestellt. 20 g Jodtrichlorid werden in 3 l einer Mischung von 70% Eisessig und 30% Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Nach erfolgter Lösung werden 25 ml davon mit etwa 100 ml dest. Wasser versetzt und nach Zufügen von 15 ml 10%iger Kaliumjodidlösung mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert. Die Menge des zuzusetzenden Jods wird nach folgender Formel errechnet: $g\,J = L \cdot v \cdot f \cdot 0{,}01269/25$. Darin bedeuten v = verbrauchte Milliliter Thiosulfatlösung, f = Titer der Thiosulfatlösung, L = Volumen der angemachten JCl_3-Lösung in Milliliter. Nach Zugabe und Lösen dieses errechneten Jods (Schütteln) werden wiederum 25 ml in der gleichen Weise wie vorher titriert. Es soll jetzt annähernd die doppelte Menge Thiosulfatlösung verbraucht werden. — *Bestimmung der Jodzahl.* Je nach erwarteter Jodzahl ist die Einwaage gemäß Tab. 1 zu variieren:

Tabelle 1

Erwartete Jodzahl	Einwaage in Gramm	Erwartete Jodzahl	Einwaage in Gramm
0— 30	1,00—0,60	100—120	0,18—0,16
30— 60	0,60—0,30	120—140	0,16—0,14
60— 80	0,30—0,20	140—160	0,14—0,12
80—100	0,20—0,18	160—200	0,12—0,10

Das eingewogene Öl oder Fett wird in eine 500 ml-Glasstopfenflasche gebracht und in 15 ml Tetrachlorkohlenstoff vollkommen gelöst. Es werden genau 25 ml Jod-

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) 46, 121—162 (1955). Astra Fett- u. Ölwerke, Steffisburg (Schweiz).

monochlorid-Jodlösung zugegeben und gemischt. Nach zweistündigem Stehen im Dunklen, unter Umständen auch erst nach 24stündigem Stehen, wird nach Hinzufügen von 15 ml 10%iger Kaliumjodidlösung und ungefähr 100 ml Wasser das unverbrauchte Halogen mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert. — Beim Schnellverfahren wird nach derselben Methode gearbeitet einzig mit dem Unterschied, daß unverzüglich nach dem Zufließenlassen der Halogenlösung 10 ml einer 2,5%igen Lösung von Quecksilberacetat in Eisessig zugesetzt werden. Die Einwirkungszeit des Halogens beträgt hier rund 5 min, keinesfalls soll eine Zeit von 30 min überschritten werden. Die Ergebnisse der Schnellmethode stimmen mit denen der normalen Methode gut überein. H.-F. KURANDT

Die Vergilbung von Stärkesirupen hat E. LINDEMANN[1] spektralphotometrisch untersucht. Die Farbänderungen dieser Erzeugnisse gehen auf die Anwesenheit von Oxymethylfurfurol zurück, das sich am Licht zersetzt, wobei gelbgefärbte Produkte entstehen. Unter Ausnutzung der Tatsache, daß diese Substanz ein Absorptionsmaximum bei 284 mμ und ein Minimum bei 245 mμ besitzt, wird die Differenz der Extinktionen bei diesen Wellenlängen als Maß für die Konzentration an Oxymethylfurfurol genommen. Damit ließ sich die Bildung von Oxymethylfurfurol bei verschiedenen Temperaturen, die Zunahme der Gelbfärbung, die mit einem Abfall an Oxymethylfurfurol verbunden ist, sowie der Einfluß von Aminosäuren auf diese Farbänderung verfolgen. Das UV-Spektrum eines Stärkesirups kann somit etwas über die Vergilbungstendenz aussagen. L. ACKER

Auf die Bedeutung der Reversion der Saccharide für die Analytik der Kohlenhydrate machen K. MÜLLER und K. TÄUFEL[2] auf Grund ihrer umfangreichen Untersuchungen aufmerksam. Sie haben gefunden, daß bei Konzentrationen über 1% an Zuckern oder Sacchariden beim Erhitzen mit Säure mit der Möglichkeit der Bildung von Reversionsprodukten gerechnet werden muß, wobei nicht nur Gentiobiose und Isomaltose, sondern auch höhermolekulare Oligosaccharide auftreten. Bei ein- und auch zweistündigem Erhitzen von 1%igen Aldohexoselösungen mit 3%iger Salzsäure bleibt die Änderung des Reduktionswertes innerhalb der Fehlergrenze der Methode. Wenn auch die meisten analytischen Methoden keine höheren Zuckerkonzentrationen vorsehen, so werden doch gelegentlich für die Hydrolyse von hochpolymeren Kohlenhydraten Konzentrationen vorgeschlagen, bei denen dann solche Reversionsprodukte zu fehlerhaften Analysen führen. L. ACKER

Einen einfachen mikrobiologischen Test zum Nachweis von Konservierungsmitteln in Milch und Milcherzeugnissen geben D. A. A. MOSSEL, J. G. MANDERSLOOT und A. S. S. GENTIS[3] an. Sie gleichen den früher[4] angegebenen, auf der Lactosevergärung durch Aerobacter aerogenes beruhenden Test dem für eine Reihe anderer Erzeugnisse (Bier, Limonade, Fleischerzeugnisse, Marmeladen) vorgeschlagenen Verfahren an, bei dem die Beeinflussung der Gärtätigkeit der Bäckerhefe beobachtet wird. Die Vorzüge, welche die Verwendung von Bäckerhefe bietet, sind leichte Beschaffbarkeit, gleichbleibende Aktivität, geringe Empfindlichkeit gegen p_H-Änderungen, Unempfindlichkeit gegen Antibiotica, wie sie in Veterinärtherapeutica Anwendung finden. Da Saccharomyces cerevisiae Lactose nicht ver-

[1] Stärke **7**, 86—94 (1955). Bd.-Forsch.-Anst. Getreideverarbeitung, Detmold.

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch., **100** 437—441 (1955). Inst. Ernähr.-Forsch., Potsdam-Rehbrücke.

[3] Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **9**, 63—71 (1955). Centr.-Inst. Nutrit.-Res., Utrecht (Holland).

[4] MOSSEL, D. A. A., and J. G. MANDERSLOOT: Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **7**, 219 (1953).

gärt, ist der Zusatz von Glucose erforderlich. Die Aktivität der Hefe wird geprüft, indem man eine Aufschwemmung von 10^4 Zellen/ml in steriler 10%iger Glucoselösung, die noch 0,25% getrockneten Hefeextrakt enthält, 30—60 Std bei 25° C in einem EINHORN-Röhrchen bebrütet. Nach dieser Zeit soll das geschlossene Rohr ganz mit Gas gefüllt sein. Die Hefe soll in geschlossenen Packungen gekauft und nicht länger als 3 Tage im Kühlschrank bei 2—5° C aufbewahrt werden. — *Arbeitsvorschrift.* Von einer solchen Hefe stellt man sich eine 10%ige Dispersion in steriler 0,85%iger Kochsalzlösung her. Man verdünnt diese Dispersion dreimal aseptisch, indem man jeweils 1 Teil mit 9 Teilen steriler Kochsalzlösung mischt. Dabei erhält man schließlich eine zum Impfen geeignete Aufschwemmung mit ungefähr 10^6 lebenden Zellen/ml. Zu 50 ml Milch fügt man 2,5 ml sterile Glucoselösung (50 g in 100 ml) und 0,5 ml der Hefeaufschwemmung. Man überführt in EINHORN-Röhrchen und bebrütet 48 Std bei 25° C. Dann liest man das Volumen ab und vergleicht mit dem Volumen des in einem Kontrollversuch in einer unverfälschten Milch gebildeten Gases. Bei Eiscremen ist mitunter die Zugabe von 0,5 ml einer sterilen 25%igen Hefeextraktlösung erforderlich. L. ACKER

Zur Bestimmung des Fettgehaltes in Rahm modifizieren M. E. SCHULZ und W. KLEY[1] die Methode nach KÖHLER. Verff. empfehlen an Stelle des Einpipettierens das Wägen des Rahms und ferner die Anwendung eines neuen Rahmbutyrometers nach GERBER-KÖHLER mit Gewichtsskala 5—40% und 0,5% Unterteilung. — *Arbeitsweise.* Nachdem der Rahm auf dem Wasserbad auf 40° C erwärmt und durchgemischt wurde, gibt man in das Butyrometer zunächst 10 ml Schwefelsäure (Dichte 1,817 ± 0,003 bei 20°/4°) und schichtet anschließend vorsichtig 5 ml Wasser von 20° C darüber. Mit Hilfe eines Abmeßgerätes (Rahmspritze oder dgl.) werden ungefähr 5 g Rahm genau abgewogen und dann noch 1 ml Amylalkohol in das Butyrometer gegeben. Die Zeit von der Zugabe des Wassers bis zum Umschütteln wird mit höchstens 15 min angegeben, die Zeit für den Aufschluß mit 30—60 sec. Nach 5 min langem Zentrifugieren wird im Wasserbad bei 65° C abgelesen. Zur Umrechnung auf 5 g Rahm dient die Rahmkorrekturtabelle von SCHULZ[2]. Bei vergleichenden Versuchen mit der ROESE-GOTTLIEB-Methode ergab sich eine gute Übereinstimmung, die Differenzen betrugen 0—0,5%. DORIS HEILIGMANN

Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Farbstoffen in Butter und Margarine berichten H. M. ESPOY und H. M. BARNETT[3]. Der Nachweis der Färbung mit künstlichen Farbstoffen (Yellow AB und OB) erfolgt durch Schütteln der 30%igen Öllösung (in Hexan) mit konzentrierter Salzsäure, wobei sich bei Anwesenheit dieser Farbstoffe die wäßrige Phase rot färbt. Beim Schütteln der Öllösung mit 5%igem Ammoniak in 55%igem wäßrigem Alkohol geht Annatto mit stark gelber Farbe in die wäßrige Phase und zeigt sich dadurch an. Wenn nach diesen Ausschüttelungen die organische Phase noch gelb gefärbt ist, so ist die Anwesenheit von Carotin wahrscheinlich. Weiterhin ist das Verhalten der Farbstoffe beim Chromatographieren mittels einer MgO-Säule charakteristisch. Annatto bleibt oben auf der Säule haften und verändert seine Lage auch bei der Elution nicht. Die angeführten künstlichen Farbstoffe werden im oberen Teil der Säule adsorbiert, wandern aber mit fortschreitender Elution allmählich nach unten. Carotin läuft durch die Säule durch, während andere Carotinoide wie Xanthophyll festgehalten werden. — Die quantitative Bestimmung macht zur Trennung der einzelnen Komponenten von diesem unterschiedlichen Verhalten bei der Adsorption Gebrauch

[1] Milchwissenschaft **10**, 328—334 (1955). Bds.-Forsch. Anst. Milchwirtschaft, Kiel.
[2] SCHULZ, M. E.: Molkerei-Lexikon 1952, Tafel 15.
[3] Food Technol. **9**, 367—372 (1955). Barnett Labs., Long Beach, Calif. (USA).

und umgeht damit eine Verseifung. Carotin wird abgetrennt, indem man die 30%ige Lösung des Öles oder Fettes in Hexan über eine Säule aus MgO und Filterhilfe (Hi-Flo Super Cel) schickt. Nach Elution mit einer Mischung aus Hexan-Aceton (9:1) wird Carotin spektrophotometrisch bei 450 mμ bestimmt. Die Teerfarben werden aus der Hexanlösung mit eiskalter 60%iger Schwefelsäure ausgeschüttelt und dann in Äther übergeführt. Die Messung erfolgt spektrophotometrisch bei 435 mμ und die Berechnung auf der Grundlage von $E^{1\,\%}_{1\,cm} = 585$ für die reinen Farbstoffe. Zur Abtrennung von Annatto wird die Öllösung durch eine Säule aus 50% Na_2CO_3 und 50% Hi-Flo Super Cel laufen gelassen. Nach Durchspülen mit Hexan und Aceton wird mit 10 ml 70%igem wäßrigem Alkohol eluiert, wobei Bixin als Na-salz erscheint. Der Bixingehalt wird ebenfalls spektrophotometrisch, und zwar bei 455 mμ ($E^{1\,\%}_{1\,cm} = 3200$) bestimmt. L. Acker

Zum Nachweis von Fremdfett in Schweineschmalz empfehlen H. P. Kaufmann und J. G. Thieme[1] die Anwendung der Schmelzrefraktion[2] der festen Phase. Die Methode erlaubt eine einfache Vorprüfung zur Aussonderung von verfälschten Proben. — *Arbeitsweise.* Das Schmalz wird 2 mm dick auf ein Filtrierpapier aufgestrichen, und zwischen mehrere Lagen Filtrierpapier eingebettet; mit Hilfe einer kleinen Schraubenpresse wird die flüssige Phase abgepreßt. (Dauer dieses Prozesses ungefähr 1 Tag.) Von dem festen Rückstand wird in einem Abbé-Refraktometer die Schmelzrefraktion bestimmt und der erhaltene Wert mit einem Faktor (0,00038 je Grad C) auf 40° C korrigiert. Für Serienuntersuchungen wird die Ablesung bei 20° C, 38° C und 40° C, für genauere Untersuchungen ein Ablesen bei jedesmal um 2° C ansteigender Temperatur empfohlen. Die Beurteilung wird auf Grund der Grenzwerte für die hohe Brechungslinie vorgenommen, und zwar betragen diese bei 20° C 1,511, bei 38° C 1,48 und die Differenz bei 38° und 40° C 0,0080. Verff. stellten eine Reihe vergleichender Versuche an mit Schmalz, das mit verschiedenen Zusätzen versetzt wurde wie mit Talg, gehärtetem Schmalz, gehärtetem Pflanzenfett und Kokosfett. Doris Heiligmann

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Bestimmung von Kohlenstoff in Nichteisenmetallen. J. Fischer und W. Schmidt[3] gelang es, das Verfahren der Kohlenstoffbestimmung von W. Oelsen, G. Graue und H. Haase[4] so zu verfeinern, daß damit noch 10 μg C auf 10% genau bestimmt werden können und noch 1 μg C erfaßt werden kann. Wie bei Oelsen u. Mitarb. wird die Probe im Sauerstoffstrom verbrannt, das entstandene CO_2 absorbiert und potentiometrisch bestimmt. Die Potentialmessung geschieht mit Röhrenvoltmeter, also praktisch stromlos, zum Unterschied von der stromverbrauchenden Meßweise von Oelsen, die leicht zu Polarisationserscheinungen Anlaß geben kann. An Stelle der 1 n Kalomel- oder der Braunsteinelektrode von Oelsen wird die über Monate konstante gesätt. Kalomelelektrode in Verbindung mit einem eine Diffusion verhindernden Stromschlüssel (mit Filterfasern vollgestopfte 1 mm-Capillare oder eingeschmolzener Asbestfaden) benützt. Die Absorptionslösung soll nicht zu stark

[1] Fette u. Seifen **57**, 726—734 (1955). Inst. Fettforsch. Münster/Westf.

[2] Vgl. diese Z. **148**, 361 (1955).

[3] Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **8**, 529—532 (1955). Univ. u. Metallgesellschaft AG., Frankfurt a. Main.

[4] Arch. Eisenhüttenwes. **22**, 225 (1951); Angew. Chem. **63**, 557 (1951); vgl. diese Z. **140**, 309 (1953).

alkalisch sein, da mit zunehmender Alkalikonzentration die Empfindlichkeit der Anzeige immer geringer wird. Als passend hat sich eine Lösung von p_H 9,9 erwiesen, in der die Empfindlichkeit etwa 1 mV für 1 μg C beträgt. Die p_H-Messung muß auf 0,02 Einheiten genau durchgeführt werden, um die Erfassungsgrenze von 1 μg C zu erreichen. — *Ausführung.* Das Röhrenvoltmeter (Potentiometer nach J. Fischer, Type P 527 der Fa. Colora GmbH, Lorch/Württ.) gibt für 1 mV einen Zeigeranschlag von 1,4 mm. Als Indicatorelektrode dient die von Sauerstoff umspülte Platinblechelektrode (etwa 1 cm^2), die in die H_2O_2-haltige Absorptionslösung taucht und nach etwa 6 Std ein konstantes, sehr gut reproduzierbares Potential erreicht. Das Verbrennungsrohr aus Pythagorasmasse (20 mm innerer ⌀, mit seitlichem Gaseinleitungsrohr) ist an seinen Enden mit Kühllamellen aus Kupfer versehen. Die Probe wird bei geschlossener Apparatur durch eine einfache Vorrichtung in das Rohr eingeschoben. Der Verbrennungssauerstoff wird in einem kurzen, mit CuO gefüllten und auf 700° C erhitzen Rohr von verbrennbaren Verunreinigungen befreit; er strömt dann mit der Geschwindigkeit 250 ml/min durch 30%ige Natronlauge und konz. Schwefelsäure (wenn er feucht bleiben soll, durch 20%ige Schwefelsäure) in das Verbrennungsrohr. Je nach dem zu analysierenden Metall beträgt die Verbrennungstemperatur 800—1400° C. Die Verbrennungsgase werden mit Chromschwefelsäure (3 g CrO_3 + 7 ml H_2O + 33 ml konz. Schwefelsäure) gereinigt und gelangen dann in das mit 100 ml Absorptionslösung (10 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ + 5 ml Äthanol + 0,6 ml 30%iges H_2O_2 im Liter) beschickte Absorptionsgefäß, das dem von Oelsen u. Mitarb.[2] verwendeten ähnelt, aber mit einer Kunststoffplatte verschlossen wird, in die eine kleine Öffnung für die Spitze der Mikrobürette gebohrt ist. Vor Beginn der Verbrennung stellt man durch tropfenweise Zugabe von Titrierlauge (25 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ + 7 g NaOH in 10 Liter) ein Potential von 100 mV ein, das man während der Verbrennung durch ständige weitere Zugabe von Titrierlauge nahezu aufrecht hält. Am Ende wird genau zu dem Ausgangspotential austitriert. Die Titerstellung der Barytlauge erfolgt im Apparat selbst gegen 0,01 n Salzsäure oder gegen 0,01 n Oxalsäure unter den Bedingungen der Analyse. — Das Verfahren hat sich bei der Bestimmung der sehr kleinen Kohlenstoffgehalte in Aluminium, Kupfer, Zink und Titan und ihren Legierungen, sowie bei der Untersuchung von C-armen Eisensorten, der C-Bestimmung in der Mikroelementaranalyse usw. bewährt.

J. Fischer und W. Schmidt[1] berichten im einzelnen über die Anwendung des vorstehenden Verfahrens zur *Bestimmung der sehr kleinen Kohlenstoffgehalte (bis 0 0001% herunter) im Aluminium.* Die vollständige Verbrennung der Probe macht Schwierigkeiten. Sie gelingt aber zuverläßig bei Zusatz etwa der gleichen Gewichtsmenge Kupfer und einer geringen Menge Blei und Zinn. Man muß so arbeiten, daß das Aluminium mit den Zuschlägen völlig zusammengeschmolzen ist, ehe die Oxydation in wesentlichem Umfang einsetzt. Die Verbrennungstemperatur beträgt 1050—1100° C. — *Ausführung.* 1 g Aluminiumprobe wird mit 1 g Kupferdraht von 1,5 mm⌀ [vorher mit Mischsäure (150 ml konz. Schwefelsäure + 105 ml konz. Salpetersäure + 375 ml Wasser) blank gebeizt, mit Wasser, dann mit Methanol gewaschen und bei 80—100° C getrocknet] und 0,2 g Blei-Zinnlegierung (50% Pb, 50% Sn) in das Verbrennungsschiffchen gepackt. Man stellt den Sauerstoffstrom in der Apparatur auf die Geschwindigkeit von 250 ml je Minute ein, führt das Verbrennungsschiffchen ein, schließt die Verbindung zu den Absorptionsgefäßen und öffnet gleichzeitig einen am Ende der Gasreinigungseinrichtung angebrachten Entlüftungshahn, wodurch der Sauerstoffzustrom zum Verbrennungsrohr abgeschaltet ist. Dann schiebt man das Verbrennungsschiffchen in den heißen Teil des Pytha-

[1] Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 9, 25—28 (1956).

gorasrohres, wartet etwa 90—120 sec bis zum Zusammenschmelzen der Metalle und läßt dann wieder Sauerstoff in das Verbrennungsrohr einströmen. Infolge des Sauerstoffverbrauchs bei der Verbrennung entsteht zunächst ein starker Unterdruck. Wenn dieser behoben ist, öffnet man die Verbindung zu den Absorptionsgefäßen und verfährt dann weiter wie oben angegeben. Leerproben mit den Zuschlagmetallen sind durchzuführen. Für eine Bestimmung sind nicht mehr als 15 min erforderlich. H. KURTENACKER

Analyse von Rohtitan. H. GOTÔ und SH. TAKEYAMA[1] geben ein Analysenverfahren an, um die Gehalte an Titan-nitrid, -carbid und -dioxyd sowie die Verunreinigungen durch Eisen, Aluminium, Silicium, Mangan und Magnesium zu bestimmen. — Zur Bestimmung des *gesamten Titans* löst man 0,2 g Probe in einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure, raucht die Salpetersäure ab und schließt den Rückstand nach Entfernung der Kieselsäure mit Flußsäure mit Kaliumpyrosulfat auf. In den vereinigten Lösungen reduziert man das Titan(IV) mit Zinkamalgam zur dreiwertigen Stufe und titriert mit 0,1 n Eisen(III)-lösung gegen Thiocyanat als Indicator. — Den Wert für das *metallische Titan* erhält man, indem man 0,5 g Probe bei 1200° C im Sauerstoffstrom erschöpfend oxydiert. Aus der Gewichtszunahme errechnet man dann den Gehalt an ungebundenem Titan, indem man die der Umwandlung von TiC und TiN in TiO_2 entsprechenden Gewichtszunahmen von der Gesamtzunahme abzieht. Das bei dieser Verbrennung entstandene CO_2 ist ein Maß für den Gehalt an *Titancarbid*. — Das *Titannitrid* bestimmt man durch Aufschluß von 0,2—0,3 g Probe im Kjeldahl-Kolben mit 20 ml Schwefelsäure (1:1), notfalls gefolgt von einem Aufschluß mit einem Gemisch von 10 ml Schwefelsäure, 10 g K_2SO_4 und 2 g Kupfersulfat. Man macht dann mit 6 n Natronlauge alkalisch und destilliert das gebildete Ammoniak in vorgelegte n Schwefelsäure. Aus dem durch Titration gefundenen Wert für Ammoniak errechnet sich der Nitridgehalt. — Den Gehalt an *Titandioxyd* kann man aus den Werten für das Gesamttitan, das metallische Titan, sowie für TiC und TiN errechnen. Zur direkten Bestimmung erhitzt man die zu analysierende Probe 20—30 min bei 290° C im Chlorstrom. Man löst den aus TiO_2 und TiN bestehenden Rückstand und bestimmt in einem Teil der filtrierten Lösung das gesamte vorhandene Titan, in einem anderen Teil das Nitrid. Aus der Differenz errechnet man den Wert für TiO_2. — Zur Bestimmung von *Eisen* und *Silicium* löst man 0,5—1 g Probe in Schwefelsäure und Salpetersäure und raucht ab. Den gut mit Schwefelsäure (1:20) gewaschenen unlöslichen Rückstand wägt man und erhitzt zur Entfernung der Kieselsäure mit Flußsäure-Schwefelsäure. Aus der Gewichtsdifferenz errechnet man den Siliciumgehalt. In einem aliquoten Teil des Filtrats oxydiert man mit 0,1 n Permanganatlösung (kein Überschuß) und bestimmt das Eisen(III) colorimetrisch mit Rhodanid. — *Aluminium* bestimmt man folgendermaßen: Man schließt 0,5 g Probe mit 5 g Na_2O_2 und 2 g Na_2HPO_4 auf, löst in 10%iger Natronlauge und kocht unter Zusatz von Na_2O_2 bis zum Ausflocken des Mangandioxyds. In einem aliquoten Teil des Filtrats fällt man aus der auf p_H 9 gepufferten Lösung das Aluminium mit Oxin, trocknet bei 105—110° C und wägt das Oxinat. — Die Bestimmung von *Mangan* erfolgt aus einer Lösung, die wie unter Eisen und Silicium angegeben erhalten wurde. Man oxydiert mit Persulfat-Silbernitrat und titriert das gebildete Mn^{VII} mit Eisen(II)-lösung. Sehr kleine Mangangehalte bestimmt man colorimetrisch. — Das *Magnesium* bestimmt man in 0,5—1 g Einwaage durch Fällung als $MgNH_4PO_4$ und Wägung als Magnesiumpyrophosphat. Vorher werden Ti, Fe und die anderen störenden Metalle mit Ammoniak ausgefällt. — Einige Analysen zeigen die Verwendbarkeit der Methode. H. KURTENACKER

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ. Ser. A **6**, 424—430 (1954). Res. Inst. for Iron, Steel and Other Metals.

Pflanzen. *Über die photometrische Bestimmung von Kupfer, Molybdän und Titan in Aschen* nach modifizierten Methoden mit Diäthyldithiocarbaminat (Cu), Dithiol (Mo) und Sulfosalicylsäure (Ti) berichten R. LÜDERS und R. HÜSER[1]. — *Ausführung.* Die Pflanzenproben werden mit kupferfreiem Wasser gewaschen, zunächst bei 65° C später bei 100° C getrocknet und im Starmix gepulvert. Davon verascht man 2—3 g Einwaage mit 40—50 ml Aufschlußsäure (40 Teile Salpetersäure [1,40] + 4 Teile Perchlorsäure [1,54] + 1 Teil Schwefelsäure [1,84]). Man filtriert von der Kieselsäure ab, wäscht mit heißer 0,6 n Salzsäure und Wasser aus. Das Filtrat (etwa 50 ml) versetzt man in einem Scheidetrichter zur *Kupferbestimmung* mit 4 ml Ammoniumcitratlösung (400 g Citronensäure + 500 ml Wasser + 450 ml Ammoniak [0,910] auf 1 l auffüllen, $p_H = 8{,}5$, Kupferspuren durch Dithizonextraktion entfernen) und 1 ml 2,5%iger Komplexon III-lösung und stellt mit Ammoniak auf p_H 8,5 ein. Anschließend extrahiert man durch 5 min langes Schütteln nach Zusatz von 5 ml 0,1%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und 10 ml Chloroform. Die Chloroformphase wird in trockne 15 ml-Zentrifugengläser abgelassen und 2 min bei 3500 U/min zentrifugiert. Anschließend photometriert man in 10 mm-Küvette bei 434 mμ gegen einen Blindansatz. Jetzt wird die wäßrige Phase kurz mit Chloroform geschüttelt und dieses dann verworfen. Man fügt 5 ml Schwefelsäure 1:1 zu und kühlt 1 Std im Eisschrank. Nun gibt man tropfenweise 1—1,5 ml 6%ige, frisch bereitete, gekühlte Kupferronlösung zu und schüttelt 1—2 min lang mit 10 ml kaltem Chloroform. Die organische Phase wird abgetrennt, die Extraktion mit 0,5 ml Kupferronlösung und 10 ml Chloroform wiederholt und der Scheidetrichter mit 2—3 ml Chloroform nachgespült. Die vereinigten Extrakte werden verdampft und der Rückstand mit 1,5—2 ml Säuregemisch (5 Teile Perchlorsäure [1,54] + 1 Teil Schwefelsäure [1,84]) verascht. Anschließend spült man die Lösung in 10 ml-Meßkolben mit 0,2 n Schwefelsäure über und füllt damit bis zur Marke auf. Hiervon pipettiert man zur *Molybdänbestimmung* 5 ml in einen Scheidetrichter, gibt 5 ml Wasser und 5 ml Schwefelsäure 1:1 zu, schüttelt um, kühlt und versetzt mit 15 Tropfen Dithiollösung, die erhalten wird, indem man 1 g Dithiol (Ampulle) auf 30° C erwärmt, in 500 ml 1%iger Natronlauge löst und 8—9 ml 4%ige Thioglykolsäure zufügt. In kleine Fläschchen randvoll gefüllt und im Eisschrank aufbewahrt, ist das Reagens 3 Monate haltbar. Nach 30 min extrahiert man 5 min lang mit 7,5 ml Isoamylacetat, läßt die organische Phase in trockne 15 ml-Zentrifugengläser ab und zentrifugiert 2 min lang. Man photometriert in 10 mm-Küvette bei 680 mμ gegen den Blindansatz. Für die *Titanbestimmung* gibt man zu den restlichen 5 ml im Meßkolben 0,5 ml 20%ige Sulfosalicylsäure und tropfenweise Ammoniak, bis die rote Färbung des Eisen(III)-sulfosalicylates nach gelb umschlägt. Nun setzt man sofort 2 ml Natriumacetat-Pufferlösung (6,44 g Natriumacetat + 10,5 ml Eisessig/l, auf p_H 3,8 eingestellt) zu und gibt hintereinander unter jeweiligem Umschütteln 0,5 ml 4%ige Thioglykolsäure zu. Nach 10 min Wartezeit wird bei 390 mμ in 10 mm-Küvette gegen die Blindprobe gemessen. Hierbei ist zu bemerken, daß unter diesen Bedingungen 25 μg des anwesenden Mo etwa 3 μg Ti vortäuschen und nötigenfalls in Abzug zu bringen sind. Die Eichkurven werden mit entsprechenden Mengen Kupfer-, Molybdän- und Titan-Testlösungen (mit je 100 μg/ml) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. H. POHL

Die Mikrobestimmung von Fluorid in Pflanzenmaterial nach der modifizierten WILLARD-WINTER-Methode[2] wird durch vorhandenes Mangan gestört: bei der

[1] Landwirtsch. Forsch. 7, 212—216 (1955). Lab. f. Erdbereitung, Hamburg-Blankenese.

[2] REMMERT, L. F., T. D. PARKS u. Mitarb.: Analyt. Chemistry 25, 450 (1953); vgl. diese Z. 144, 307 (1955).

Destillation in perchlorsaurer Lösung bildet sich zum Teil Permanganat, das aus den meistens vorhandenen Chloriden (die Fällung mit $AgClO_4$ ist nicht vollständig) Chlor in Freiheit setzt. Dieses kommt in das Destillat und verursacht ein Bleichen des Alizarinrot-Indicators bei der Titration mit Thoriumnitratlösung. Um das Permanganat zu reduzieren und damit die Störung auszuschalten, verwendet S. Deutsch[1] mit Erfolg eine 3%ige Wasserstoffperoxydlösung, die vor Beginn der Destillation zugesetzt wird. Die Titration wird durch das H_2O_2 nicht beeinflußt. Verf. empfiehlt, die Behandlung mit H_2O_2 dann anzuwenden, wenn die abgekühlte NaOH-Schmelze eine deutliche blaugrüne Farbe (Na_2MnO_4) aufweist. F. Schärtl

O. D. Smith und T. D. Parks[2] ersetzen bei der *Fluorbestimmung in Pflanzenmaterial, Böden* u. dgl. die sonst übliche doppelte Destillation durch eine einfache Destillation aus *schwefelsaurer* Lösung bei etwa 150° C. Dabei ergeben sich auch in Proben, die viel Al und SiO_2 enthalten, quantitative Fluorausbeuten. Destillation aus perchlorsaurer Lösung bei 135 bis 139° C liefert viel zu niedrige Resultate. — *Ausführung.* Man versetzt 10—15 g Probe mit 0,33 bis 0,5 g fluorarmem Magnesiumoxyd (Darstellung vgl. Original), bedeckt mit Wasser, mischt und prüft auf alkalische Reaktion. Bleibt diese aus, so muß mehr MgO zugesetzt werden. Nach dem Eindampfen zur Trockne wird die Mischung bei Luftüberschuß zunächst auf 300° C und allmählich auf 600° C erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis die Asche nur noch leicht grau gefärbt ist. Man erhitzt die Asche mit 10 g NaOH unter Umschwenken 5—10 min auf 600° C und kocht die abgekühlte Schmelze mit 50 ml H_2O 20—30 min lang. Die Lösung wird in den Kolben des Destillationsapparates übergeführt, mit einigen Glasstückchen, genügend Ag_2SO_4, zur Ausfällung des vorhandenen Chlorides, und mit 60 ml 24 n Schwefelsäure versetzt. Anschließend wird zur Destillation erhitzt und sobald die Flüssigkeit eine Temperatur von 145° C erreicht, Wasserdampf eingeleitet. Die Erhitzung des Destillationskolbens und die Wasserdampfmenge werden so geregelt, daß die Flüssigkeit im Destillationskolben eine Temperatur von 145—155° C hat. Im Verlaufe von 2—3 Std werden 50 ml Flüssigkeit überdestilliert. Der Übergang von H_2SO_4 in das Destillat, das die spätere Titration mit Thoriumnitrat stört, wird durch Verwendung des in Abb. 1 wiedergegebenen Dampfeinleitungsrohres vermieden. Dieses ist bei *B* zugeschmolzen und der Dampf tritt aus der Öffnung *A* oberhalb der Flüssigkeit in das Destillationsgefäß ein und spült die darin enthaltenen Dämpfe in die Vorlage hinüber. Der Übergang von H_2SO_4-Nebeln in das Destillat, der durch das direkte Einleiten des Dampfes in die Flüssigkeit erfolgen würde, unterbleibt dadurch. Die unterhalb von *B* im Einleitungsrohr vorhandene Kammer bietet Gelegenheit zur Bildung von Dampfblasen, die die Destillationsflüssigkeit mäßig bewegen und ein Stoßen verhindern. — Die Titration des Destillates, welches das Fluor als Silicofluorid enthält, erfolgt wie üblich mit 0,01 n Thoriumnitratlösung

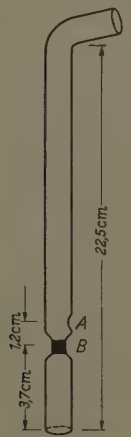


Abb. 1. Einleitungsrohr zur Wasserdampfdestillation nach Smith und Parks
A Öffnung von 2—3 mm Durchmesser. Dampfeinleitungsrohr: äußerer Durchmesser 6 mm, innerer Durchmesser 4 mm

[1] Analyt. Chemistry 27, 1154—1155 (1955). Kaiser Steel Corp., Fontana, Calif.
[2] Analyt. Chemistry 27, 998—1000 (1955). Res. Inst., Stanford, Calif. (USA).

unter Verwendung von Alizarinrot als Indicator und Monochloressigsäurepuffer und Berücksichtigung des Blindwertes der Reagentien. — Proben mit einem hohen Ca-Gehalt neigen infolge $CaSO_4$-Ausfällung bei der Schwefelsäuredestillation zum Stoßen. Die Zugabe von 1—2 g $(NH_4)_2SO_4$ verringert diese Störung, so daß die Anwesenheit von bis zu 1 g CaO keine Komplikationen bringt. SIGRID HÜTTIG

Eine verbesserte Methode zur Mikroreflektionsanalyse der Kohle wird von J. T. MCCARTNEY und L. J. E. HOFER[1] beschrieben. Soweit die Kohle in größeren Stücken vorliegt, erfolgt die Messung an polierten Oberflächen. Pulverförmige Materialien werden mit einem Bindemittel zu Zylindern gepreßt und oberflächlich poliert. Die Lichtreflexion wird mikroskopisch mit Hilfe einer Vervielfacherphotozelle gemessen und unter Zwischenschaltung eines Verstärkers automatisch registriert. Die polierte Probe wird auf dem Mikroskoptisch mit einer Geschwindigkeit von 0,1 mm je Minute unter dem Objektiv entlang bewegt. Für jede Messung wird eine 20 mm lange Strecke auf der Probe herangezogen. Ein am Mikroskop seitlich angebrachter 2. Tubus gestattet es, während der Messung visuell die Scharfeinstellung des Mikroskopes nachzuregeln. Die Eichung der Meßeinrichtung erfolgt vor und nach jeder Messung an einer polierten Calciumwolframat-Oberfläche. Die Bildauflösung beträgt 1,85 μ. Die Reproduzierbarkeit der Messungen liegt zwischen 1 und 6%, je nachdem, ob die Messung an der gleichen Probe wiederholt wird, bzw., ob es sich um relativ homogene Proben oder um mit Bindemitteln gepreßte, pulverförmige Kohle handelt. Ein Vergleich der auf diese Weise gewonnenen Meßergebnisse mit der Dünnschnittmethode[2] zeigt, daß die entwickelte Meßanordnung geeignet ist, den Gehalt an undurchsichtigen Kohlebestandteilen, die relativ beständiger gegenüber der Hydrierung sind, objektiver festzustellen.

SIGRID HÜTTIG

Die spektrographische Bestimmung von Germanium in Steinkohlen führen G. SZÁDECZKY-KARDOSS und I. BENKŐ[3] ohne vorherige Anreicherung aus der Asche aus. Um Germaniumverluste bei dem Veraschen zu vermeiden, wird das Kohlenpulver in dünner Schicht ausgebreitet und im langsam angeheizten elektrischen Ofen während 6 Std auf 400° C erhitzt. Die Probe kommt in die 3 mm tiefe Bohrung der 5 mm dicken Kohlenanode. Zur Anregung erwies sich der Gleichstrombogen geeignet. Als Bezugselement bewährt sich am besten Zinn, es verdampft gleichzeitig mit dem Germanium und die Wellenlängen der Vergleichslinien Ge 3039/Sn 3032 sind vorteilhaft. Störend wirkt die Fe 3039,3-Linie, deren Korrektion auf Grund der Intensität der Fe 3014-Linie durchgeführt wird. Die Standardproben (germaniumfreie Kohlenasche oder Oxydgemische) enthalten bekannte Mengen Germaniumoxyd. Die Aufnahmen werden mit Gleichstrombogen von 15 A bei 0,025 mm Spaltbreite, auf Platten Agfa-Blau extrahart im sowjet. Spektrographen I.S.P. 22 bei einer Belichtungsdauer von 9 sec bereitet. Die Auswertung geschieht mit der Haupteichkurve ohne Vergleichsproben bis zu einen Germaniumgehalt von 0,004% ohne Korrektion, bei 0,004—0,0004% unter Berücksichtigung der Fe 3039,3-Linie und des Untergrundes korrigiert. Oberhalb 0,001% ist der relative Fehler der Methode $\pm$ 3%, der maximale systematische Fehler 6%. J. PLANK

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1320—1325 (1955). Bureau of Mines, Pittsburgh, Pa., und Bruceton, Pa. (USA).

[2] Vgl. PARKS, B. C., and H. J. O'DONNELL, Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. **2492**; Transactions, Coal Div., **177**, 535 (1948); Coal Technol. **3** (1948).

[3] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 225—234 (1955). [Ungarisch]. Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **8**, 241—262 (1955). Forsch. Inst. schwere chem. Industrie, Veszprém (Ungarn).

Analyse von Kohlenaschen. F. Ellington und L. Stanley[1] veröffentlichen ein Schema zur *Bestimmung der Bestandteile von Kohleaschen* unter weitgehender Berücksichtigung des *Ionenaustausches*. Zum Aufschluß der Kohle wird die nasse Oxydation mit Salpetersäure und Schwefelsäure benutzt. Die überschüssige Schwefelsäure wird nach dem Verdünnen durch einen Kationenaustauscher entfernt. Die von diesem gebundenen Kationen werden durch Salzsäure eluiert; aus dieser salzsauren Lösung wird das Eisen(III) nach dem Verfahren von K. A. Kraus und G. E. Moore[2] mittels eines Anionenaustauschers von den anderen Kationen, wie Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Aluminium abgetrennt. Diese Kationen werden wieder von einem Kationenaustauscher gebunden und von diesem selektiv eluiert (s. Schema). Die Kationen werden in den Eluaten durch colorimetrische und elektrometrische Verfahren (Polarographie und Konduktometrie) bestimmt. Titan wird aus Säule *C* in den ersten 240 ml Eluat gefunden, wenn diese Säule mit Citratpuffer gewaschen wird. Über das Verhalten des Mangans können erst noch auszuführende Versuche unterrichten. — Das Verfahren kann wahrscheinlich sinngemäß auch auf Silicataufschlüsse nach der Abtrennung der Kieselsäure angewendet werden.

Schema zur Trennung von Eisen, Aluminium, Magnesium, Calcium, Natrium und Kalium mit Ionenaustauscherharzen

Kationen enthaltende Lösung in 100 ml 0,4 n Schwefelsäure → *Säule A* Amberlite IR-120 (H) 20 × 1 cm

a) Waschen mit 100 ml Wasser. Durchlauf enthält nur Schwefelsäure und wird verworfen.

b) Waschen mit 100 ml 3 n HCl. Eluat auf 3 ml eindampfen u. 5 ml konz. Salzsäure zufügen

Säule B ← Amberlite IRA-400-Cl, 30 × 1 cm. Waschen mit 40 ml 8 n Salzsäure. Lösung A, b aufgeben

Austauscher: Mit 100 ml 0,1 n HCl waschen. Eluat enthält Fe^{III}.

Durchlauf: Zur Trockne eindampfen. In 20 ml Wasser lösen

↓

Säule C

Amberlite IR-120 (H), 40 × 1 cm

a) Waschen mit 0,4 n Salzsäure { Durchlauf zwischen 200 u. 340 ml enthält Na; Durchlauf zwischen 540 u. 820 ml enthält K

b) Waschen mit 5%igem Citratpuffer p_H 3: Durchlauf zwischen 600 und 900 ml enthält Al

c) Waschen mit n Salzsäure { Durchlauf zwischen 40 u. 100 ml enthält Mg; Durchlauf zwischen 360 u. 680 ml enthält Ca.

R. Klement

Zur Bestimmung des Kupfergehaltes in Kohle aus Gasmaskenfiltern (etwa 5—12%) oxydiert G. F. Smith[3] mit heißer konz. Perchlorsäure im Gemisch mit Salpeter- und Schwefelsäure[4]. Durch Zugabe kleiner Chromatmengen wird die

[1] Analyst (London) **80**, 313—314 (1955). Nation. Coal Board, Cheltenham (Engl.).

[2] J. Amer. chem. Soc. **72**, 5792 (1950).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 115—119 (1955). Univ. Urbana, Ill. (USA).

[4] Smith, G. F.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 397 (1953); vgl. diese Z. **142**, 131 (1954).

Oxydation der Kohle katalysiert. Mit Kaliumjodid setzt man in essigsaurer Lösung, nachdem die starken Säuren mit Natronlauge oder Soda neutralisiert wurden, das Kupfer zu Cu_2J_2 und J_2 um, und titriert mit Thiosulfat und Stärke als Indicator. Der Zeitbedarf beträgt nur 30 min, die Genauigkeit 0,1%. — *Ausführung.* Man zerkleinert die Probe, bis sie quantitativ durch ein 40 mesh-Sieb hindurchgeht, wägt 1—2 g in einen 500 ml-Kolben aus Vycorglas, fügt 10 ml konz. Schwefelsäure, 5 ml 70—72%ige Perchlorsäure, 10 ml konz. Salpetersäure und 25—50 mg Kaliumdichromat zu und erhitzt an einem kleinen Rückflußkühler unter Absaugen der entwickelten Dämpfe bis zum beginnenden Sieden. Man läßt weiterkochen, bis alles organische Material zerstört und das entstandene Cr^{III} wieder zu orangegefärbtem Cr^{VI} rückoxydiert ist. Nun wird die Temperatur erhöht und die Perchlorsäure verdampft. Hierauf gibt man tropfenweise konz. Salzsäure zu, um das Chrom als CrO_2Cl_2 zu entfernen, oder, wenn schon alle Perchlorsäure verdampft war, zum für die weitere Analyse unschädlichen Cr^{III} zu reduzieren und kühlt ab. Man verdünnt anschließend mit 50 ml Wasser, kühlt wieder, neutralisiert die Schwefelsäure unter Kühlung, gibt 5 ml Essigsäure (1:3) zu, kühlt, verdünnt auf 150 ml und titriert nach Zugabe von 4—5 g Kaliumjodid mit 0,1 n Thiosulfatlösung frühestens nach 1 min das ausgeschiedene Jod. K. Brodersen

Zur schnellen und genauen Bestimmung von Schwefelwasserstoff im Stadtgas leitet J. S. Hart[1] eine abgemessene Gasmenge durch ein mit Bleiacetatlösung getränktes Filtrierpapier und mißt die Intensität der Schwärzung photoelektrisch in einem genau beschriebenen, mit Selenzelle versehenen Apparat. G. Denk

Die Bestimmung von Wasser in rohen Teerölen nach der Karl Fischer-Methode hat T. Ozaki[2] untersucht. Während die direkte Titration ohne Lösungsmittel unbefriedigend war, erhielt Verf. bei der Titration der in Toluol mit bekanntem Wassergehalt gelösten Probe Werte, die nur geringfügig höher waren als die theoretischen. Die Methode erfordert weit kleinere Substanzmengen als das Destillationsverfahren und läßt sich in 5—15 min durchführen. F. Schärtl

Erdöl. C. J. Thompson, H. J. Coleman, H. T. Rall und H. M. Smith[3] geben eine Übersicht über die neueren Methoden zur Abtrennung der im Erdöl enthaltenen *Schwefelverbindungen* mit Hilfe von Destillation, Adsorption, Thermodiffusion, sowie chemischen Verfahren. An einigen Beispielen werden die Vorzüge der Thermodiffusion in flüssiger Phase geschildert, die das Analysenmaterial weitgehend schont. Eine Liste von 43 Schwefelverbindungen wird gegeben, die im Rohöl aus Wasson, Tex., gefunden wurden. Sie wurden durch eine oder mehrere der erwähnten Methoden aus dem Rohöl angereichert; die grobe quantitative Identifizierung wurde durch UR-Absorption oder Massenspektrometrie vorgenommen. Die Schwefelverbindungs-Typen des gesamten Siedebereiches eines Rohöls, wie sie durch die angegebenen Verfahren gefunden wurden, sind angeführt. 14 Diagramme illustrieren die Übersicht. R. Helmers

Über eine neue Methode zur Qualitätsbestimmung von Mineralölen berichtet E. Kerényi[4] in einer vorläufigen Mitteilung. Er stellt fest, daß für das komplizierte System der Mineralölfraktionen das Prinzip der Addivität in genügendem Maße

[1] Chem. and Ind. **1955**, 1148—1149. Evans Electroselenium Ltd., Harlow, Essex.

[2] Jap. Analyst **4**, 11—14 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fuji Iron Manufacturing Co.

[3] Analyt. Chemistry **27**, 175—185 (1955). Bureau of Mines, Bartlesville, Okla.

[4] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 191—192 (1955). [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Ung. Mineralöl- und Erdgas-Versuchsinst., Veszprém (Ungarn).

gültig ist, daß bei einer nicht zu übertriebenen fraktionierten Destillation die Verteilung der Kohlenwasserstoffe nach Molgewichten mit einer Wellenlinie beschrieben werden kann und während der Destillation die Struktur der Mineralöle ein einheitliches Bild zeigen. Durch eine annähernde fraktionierte Destillation und 8 einfache Bestimmungen unter Anwendung empirischer Korrekturen kann die Qualität von Mineralölen mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden.

J. Plank

Ringchromatographie hydraulischer Mineralöle mit Fullererde. Unter Hinweis auf die Arbeit von L. H. Bryant[1], der über die Ringchromatographierung von Terpenen unter Verwendung von auf Glasplatten aufgetragene Adsorptionsschichten berichtet, teilt J. E. C. Stringer[2] in einer kurzen Notiz mit, daß er nach einem ähnlichen Verfahren verschiedene Adsorbentien zur Trennung hydraulischer Mineralöle erprobt habe. Gepulvertes Silicagel verursacht Veränderungen (Dunkelfärbung) am Untersuchungsmaterial. Bei Verwendung von Fullererde, die in Form einer Anschlämmung mit Trichloräthylen auf die Glasplatte gegossen wird und nach dem Verdunsten der Flüssigkeit einen dünnen Film auf dieser bildet, lassen sich dagegen gute Trennungen erzielen. Bei Bestrahlung der Chromatogramme mit UV-Licht können die einzelnen Flecken infolge ihrer starken Fluorescenz gut erkannt werden.

K. Söllner

Zur Schwefelbestimmung in raffinierten Erdölprodukten verbrennen R. E. Kreider und J. G. Foulds[3] die Probe in bekannter Art in der Parr-Bombe, ersetzen aber die übliche gravimetrische Bestimmung des entstandenen Sulfats durch dessen Reduktion mit Jodwasserstoffsäure zu Schwefelwasserstoff, der jodometrisch erfaßt wird. Ein Phosphorgehalt der Probe stört nicht, dagegen können Öle, die Barium, Selen oder größere Mengen Stickstoff enthalten, nach diesem Verfahren nicht analysiert werden. Die Resultate sind bei Schwefelmengen von 1—7 mg auf etwa ± 2% genau. — *Ausführung.* Nach der Verbrennung von 0,3—0,8 g Probe spült man die Parr-Bombe mit verdünnter Salzsäure aus, versetzt die Lösung mit Bromwasser, um vollständige Oxydation zu Sulfat sicherzustellen, verkocht den Bromüberschuß und verdünnt die Lösung im 250 ml-Meßkolben zur Marke. 50 ml dieser Lösung werden in dem Destillationskolben, Abb. 1 mit einigen Siedesteinchen und 35 ml Säuremischung versetzt (400 ml 47%ige Jodwasserstoffsäure + 400 ml 35%ige Salzsäure + 100 ml 50%ige unterphosphorige Säure, 5 min gekocht und dann abgekühlt). Man destilliert im Stickstoffstrom (2 Blasen/sec) in vorgelegte

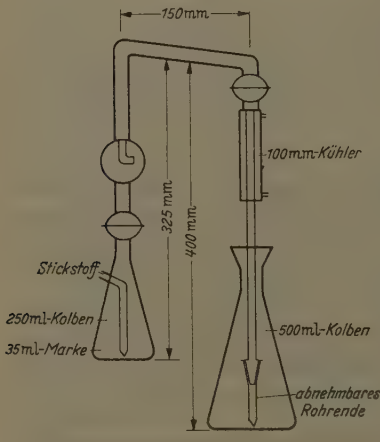


Abb. 1. Destillationsapparat nach Kreider u. Foulds

[1] Nature (London) **175**, 556 (1955); vgl. diese Z. **150**, 59 (1956).

[2] Nature (London) **176**, 81 (1955). Vickers-Armstrongs, Ltd., Newcastle upon Tyne (England).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1983—1985 (1954). Standard Oil Co., Richmond, Calif.

100 ml ammoniakalischer $CdCl_2$-Lösung (4 g $CdCl \cdot 2H_2O$ + 300 ml 28%iger NH_3-Lösung in 2 l), bis der Flüssigkeitsspiegel im Destillationskolben 2 mm unter die 35 ml-Marke gesunken ist. Die Flüssigkeit in der Vorlage wird nach Zusatz einiger Siedesteinchen 2 min gekocht, dann gibt man eine gemessene überschüssige Menge 0,01 n KJO_3-Lösung zu (das erforderliche Volumen kann einem Diagramm in der Originalarbeit entnommen werden), säuert sofort mit 20 ml Salzsäure an und titriert den Jodüberschuß mit 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung zurück. Der Titer der Thiosulfatlösung wird gegen die Jodatlösung eingestellt. R. Helmers

Spurenmetalle in Erdöldestillaten bestimmt J. E. Barney II[1] durch Emissionsspektrographie nach vorheriger Extraktion der Metalle mittels Schwefelsäure und Salzsäure. Man verdünnt 50 g Öl zur Verminderung der Viscosität mit 50 ml n-Heptan, fügt als inneren Standard für die spätere Spektroskopie 0,02 mg Kobalt (in Form des Co-Salzes einer organischen Säure) gelöst in 1 ml hochgereinigtem Erdöl sowie 5 ml konz. Schwefelsäure hinzu und kocht in einem Kolben aus kieselsäurereichem Glas 1 Std unter Rückfluß. Nach dem Abtrennen der Säureschicht kocht man noch einmal 1 Std mit 50 ml einer Mischung von konz. Salzsäure, Aceton und Wasser (2:1:1 Vol). Die Säureauszüge sammelt man in einem Erlenmeyer-Kolben aus kieselsäurereichem Glas, schüttelt das extrahierte Öl mit 20 ml Aceton—Wasser (1:1 Vol) durch und vereinigt diese Waschflüssigkeit mit den Säuren. Asphaltartige Reste am Kochkolben löst man in reinem Aceton und bringt sie damit ebenfalls in die Säureextraktmischung. Nach dem Versetzen mit 2 ml konz. Schwefelsäure kocht man das Extraktgemisch ein und glüht den Rückstand bei 550° C. Den dabei übrigbleibenden anorganischen Rest löst man in möglichst wenig Salzsäure, konzentriert durch Verdampfen auf etwa 0,2 ml und trocknet auf einer ausgehöhlten Graphitelektrode ein, auf welcher man vorher 1 Tropfen Mineralöl hat aufsaugen lassen, um tieferes Eindringen der salzsauren Metallösung zu verhindern. Nachdem man durch stärkeres Erhitzen das Mineralöl wieder entfernt hat, verdampft man die Metalle im Direktstromlichtbogen und nimmt in bekannter Weise das Spektrum auf. Zur Eichung verwendet man Metallsalzgemische bekannter Zusammensetzung. Unter den angegebenen Bedingungen kann man noch folgende Metallmengen (in Milligramm/Kilogramm) bestimmen: 0,02 Cu, 0,05 Fe, 0,02 Pb, 0,01 Mn, 0,01 Ni, 1,0 Na, 0,01 V und 0,1 Zn. Die Ergebnisse streuen um etwa 11%. — Statt auf spektrographischem Wege kann man die Metalle auch nach bekannten chemischen Verfahren bestimmen.

J. E. Barney II und G. P. Haight jr.[2] vergleichen die Wirksamkeit der vorstehenden Extraktionsmethode mit Schwefelsäure und Salzsäure mit einigen anderen Verfahren zur Anreicherung oder Abtrennung der Spurenmetalle aus dem Erdöl, nämlich mit der einfachen Verbrennung an der Luft (1), der Verbrennung an der Luft und darauf folgender Veraschung des kohligen Rückstandes mit Schwefelsäure (2), der vollständigen Veraschung mit Schwefelsäure (3), der Extraktion mit elementarem Jod (10 g auf 100 g Öl, 24 Std, 120° C) (4), der Extraktion mit Jodwasserstoff in Eisessig (72 Std bei 40—50° C) (5) und der Extraktion mit Bromwasserstoff in Eisessig (24 Std bei 40—50° C) (6). Der von Barney vorgeschlagenen Extraktion mit Schwefelsäure und Salzsäure sind in der Erfassung ebenbürtig nur die Veraschung mit Schwefelsäure (3) und die Extraktion mit Bromwasserstoff in Eisessig (6). Die anderen Methoden ergeben bei einem Teil der gesuchten Metalle Cu, Fe, Pb, Ni und V Minderbefunde. Gegenüber der Extraktion mit Schwefelsäure

[1] Analyt. Chemistry 27, 1283—1284 (1955). Standard Oil Co., Whiting, Ind.

[2] Analyt. Chemistry 27, 1285—1286 (1955). Standard Oil Co., Whiting, Ind. und College Swarthmore, Pa. (USA).

und Salzsäure dauert aber die Extraktion mit Bromwasserstoff in Eisessig zu lange, und die Verbrennung mit Schwefelsäure ist durch höhere Blindwerte unterlegen.

F. NEUMANN

R. J. CLERC, A. HOOD und M. J. O'NEAL jr.[1] bearbeiteten die *Gruppenanalyse hochmolekularer gesättigter Kohlenwasserstoffe*, wie sie z. B. in *Schmierölen* vorliegen. Folgende Typen wurden bestimmt: Iso- und n-Alkane, kondensierte und nichtkondensierte Cycloalkane, Monoaromaten und Naphthaline. Die relative Häufigkeit von Cyclopentyl- und Cyclohexylringen konnte geschätzt werden. Die Untersuchungen basieren auf Messungen an über 60 reinen Kohlenwasserstoffen und einigen Konzentraten. Die Zuverlässigkeit des Verfahrens wurde an synthetischen Mischungen und scharf getrennten Erdölfraktionen ausprobiert. Die Genauigkeit, mit der die Substanzen einer Gruppe ermittelt werden können, liegt bei 95% (theor. 100%). Für die Alkane (Summenpeak $\Sigma 70$) werden die Massen 70, 71, 84, 85, 99 und 113 herangezogen; für nichtkondensierte Cyclopentane ($\Sigma 69$—139) 69, 83, 97, 111, 125 und 139; für nichtkondensierte Cyclohexane ($\Sigma 83$—153) 83, 97, 111, 125, 139 und 153; für kondensierte Cycloalkane ($\Sigma 67$) 67, 81, 95, 109, 121, 122, 123, 135, 136, 137, 149, 150 und 151; Monoaromaten ($\Sigma 77$) 77, 78, 90, 91, 92, 104, 105, 106, 117, 118, 119, 129, 130, 131, 132, 133, 143 und 144—146; Naphthaline ($\Sigma 128$) 128, 141, 142, 155 und 156.

Zur Ausrechnung wird unter anderem folgende Matrize angegeben:

	Alkane	nichtkondensierte Cyclopentane	nichtkondensierte Cyclohexane	Kondensierte Cycloalkane	Monoaromaten	Naphthaline
Σ 70	**35,8**	14,4	9,3	2,7	5,1	3,6
Σ 69—139	9,7	**33,4**	35,0	9,4	10,1	8,4
Σ 83—153	5,9	21,7	**30,0**	5,5	5,5	6,1
Σ 67	1,2	5,2	7,3	**50,6**	7,1	5,1
Σ 77	0,1	0,3	0,4	3,2	**40,7**	4,7
Σ 128	1,7	0,4	0,2	0,1	2,8	**41,2**

Wegen der speziellen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. J. RASCH

Schnelle polarographische Bestimmung von Tetraäthylblei in Benzin. W. HUBIS und R. O. CLARK[2] berichten über eine Verbesserung der polarographischen Bestimmung von Tetraäthylblei in Benzin nach der Methode von K. A. HANSEN, T. D. PARKS und L. LYKKEN[3], die im wesentlichen darin besteht, daß die Reproduzierbarkeit der Polarogramme verbessert wird, wenn das verwendete Cellosolve im Eisbad mit Chlorwasserstoff versetzt ist und mit Gelatinezusatz gearbeitet wird. — *Arbeitsvorschrift.* 10 ml der unter Eiskühlung hergestellten Cellosolve-HCl-Lösung (1,5 n an HCl) und 3 ml der Benzinprobe werden mit 0,1 ml 0,2%iger Gelatinelösung offen 30 min im Wasserbad auf 95° C gehalten und in der Hitze unter kräftigem Rühren mit 10 ml Wasser versetzt. Dann wird im verschlossenen Gefäß kräftig durchgemischt, auf Raumtemperatur abgekühlt und ein abgemessener Teil der *wäßrigen* Cellosolveschicht zur Polarographie entnommen, die nach Behandeln mit Stickstoff in üblicher Weise zwischen 0,2 und 0,6 V gegen die Quecksilberanode erfolgt. Infolge der Wasserzugabe und Entnahme der wäßrigen Schicht werden

[1] Analyt. Chemistry **27**, 868—875 (1955). Houston Mfg. Res. Lab., Shell Oil Co., Houston, Texas.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1009—1010 (1955). Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, Pa. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **22**, 1232 (1950); vgl. diese Z. **133**, 436 (1951).

Störungen des Polarogramms durch Peroxyde nicht mehr beobachtet, auch zeigt das Halbstufenpotential dann die erwartete Abhängigkeit von der Konzentration. Der Fehler der Methode liegt bei 1—2% für einen Tetraäthylbleigehalt von 0,5—5 ml je Gallone. K. Cruse

Anwendung der Molekulardestillation auf die Untersuchung der Bitumina mittels einer vervollständigten Hickmans Destillationsblase beschreiben A. I. Baklagin und N. N. Poljakova[1]. Die Proben werden nach vorheriger Entfernung leicht verfliegender und leicht zersetzbarer Beimischungen durch Destillation in gewöhnlichem Vakuum und Vorvakuum bei 100—120° C einer Molekulardestillation im Hochvakuum unterzogen. 60—70 g der Probe werden auf 80—100° C erwärmt, 1—2 Std im Vorvakuum gehalten und anschließend mit Hochvakuum die verschiedenen Fraktionen getrennt. Reproduzierbare Resultate werden durch das Kontrollieren von Temperatur und Destillationsgeschwindigkeit erreicht. Der Destillationsanfang ist mit dem Fallen des ersten Tropfens vom Destillat gegeben. Die Zeit, wo die Destillationsgeschwindigkeit 4 Tropfen in 1 min erreicht, wird fixiert und anschließend wird die Temperatur für die betreffende Fraktion langsam erhöht und solange weiter destilliert, bis wieder 4 Tropfen in 1 min fallen. Der Auffangkolben wird gewechselt und die fraktionierte Destillation fortgesetzt. Durch die Anwendung der Molekulardestillation können die Erdölkomponenten wie auch Erdölreste getrennt werden. Martha Wildau

Für die Bestimmung der unlöslichen Teile in bewitterten bituminösen Straßendecken geben H. H. Hahn und A. M. U. Larink[2] eine Verbesserung des von E. H. Green[3] vorgeschlagenen Verfahrens an. Bei diesem wird der Gehalt an Unlöslichem in dem Extraktionsrückstand auf Grund der Kohlenstoffbestimmung berechnet, die auf nassem Wege durch Oxydation mit Chromsäure—Schwefelsäure bei über 190° C und Wägung des gebildeten CO_2 durchgeführt wird. Zur Absorption übergehender H_2SO_4-Dämpfe verwendet Green mit Chromsäure und konz. Schwefelsäure beschickte Waschflaschen. Nach Versuchen der Verff. geben aber alle flüssigen Absorptionsmittel unbefriedigende Werte, dagegen bewährte sich ein mit Bleidioxyd nach Pregl beschicktes, auf die Temperatur von siedendem Decalin gebrachtes Absorptionsrohr (10 cm × 8 mm) bestens. Ein Übelstand der indirekten Bestimmung ist, daß man den C-Gehalt des unlöslichen Materials kennen muß, da dieser ja die Berechnungsgrundlage bildet. Hier wird noch an Verbesserungen gearbeitet. R. Helmers

Für die Identifizierung von Vulkanisationsbeschleunigern in Gummiprodukten geben K. E. Kress und F. G. S. Mees[4] ein UV-spektrophotometrisches Verfahren an. Alle in Betracht kommenden Materialien zeigen im Spektralbereich von 220 bis 380 mμ charakteristische Absorptionskurven. Gegenseitige Störungen werden durch einen systematischen Extraktionsgang ausgeschaltet. Das Analysenverfahren ist in weniger als 4 Std durchzuführen und bedeutet daher eine beträchtliche Zeitersparnis gegenüber dem chromatographischen Verfahren. Außerdem ist es empfindlicher und spezifischer als die Tüpfelmethode. Bei Anwendung von Eichkurven sind auch quantitative Bestimmungen möglich. — *Ausführung.* Die Proben werden mit Alkali oder mit Säure extrahiert. *Alkalische Extraktion.* Man kocht 1—2 g der

[1] Ž. prikl. Chim. (J. ang. Chem.) **28**, 622—628 (1955) [Russisch].

[2] Chem. and Ind. **1955**, 703—704. Bituminous Binder Res. Unit, South African Council scient., ind. Res., Pretoria (Süd-Afrik. Union).

[3] J. appl. Chem. **2**, 192 (1952).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 528—534 (1955). Firestone Tire und Rubber Co., Akron, Ohio (USA).

fein zerteilten Probe mit 50 ml 1%iger $Ba(OH)_2$-Lösung am Rückflußkühler, filtriert und extrahiert das Filtrat mit Äthyläther, um Antioxydantien, Weichmacher sowie Guanidine zu entfernen. *Saure Extraktion* erfolgt bei gehärtetem Material durch Kochen mit 50 ml 1%iger Salzsäure; bei ungehärtetem Material werden außerdem 50 ml Benzol zugefügt. Nach dem Filtrieren wird das Benzol durch Kochen restlos wieder entfernt. In dem wäßrig-alkalischen Extrakt prüft man auf *aromatische und aliphatische Thiazole* (Absorptionsmaxima in der alkalischen Lösung bei 308 bzw. 298 mμ, in der mit Salzsäure neutralisierten Lösung bei 322 bzw. 318 mμ, in ätherischer Lösung bei 326 mμ [Ausschütteln nach Ansäuern mit Salzsäure]), *Thiocarbaminate* (Spezialnachweis durch Fällen mit $CuSO_4$-Lösung und Extrahieren des Niederschlages mit $CHCl_3$. Die $CHCl_3$-Lösung besitzt 2 charakteristische Absorptionsmaxima im UV-Bereich), *Thiurame*. Der wäßrig-salzsaure Extrakt dient vornehmlich zur Identifizierung der *Guanidine*, *Sulfenamide* und *Aldehydamine*. In alkalischen und sauren Extrakten sind außerdem durch spektrophotometrische Messung nachweisbar *Oxime*, *Azoline*, *Thiocarbanilid*, *Xanthate*. Zahlreiche Einzelheiten mögen in der Originalarbeit eingesehen werden.

R. Helmers

Die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen gebundenen Formaldehyds in Celluloseacetat-Formaldehyd-Kondensationsprodukten mit Hilfe von Schiffschem Reagens beschreiben D. E. Kramm und Ch. L. Kolb[1]. Zur Bereitung eines Schiffschen *Reagenses* von verbesserter Stabilität geben Verff. folgende *Vorschrift*. In 1500 ml Wasser löst man 4,500 g Rosanilinhydrochlorid, gibt 9,60 g Natriummetabisulfit ($Na_2S_2O_5$) zu, läßt 5—10 min stehen, versetzt mit 40 ml 6 n Schwefelsäure, verschließt und läßt über Nacht stehen. Dann fügt man 3,0 g Aktivkohle hinzu, mischt schnell durch, läßt 45 sec einwirken und saugt möglichst rasch (nicht länger als 3 min) durch einen Büchner-Trichter mit zwei Blatt Filterpapier (Nr. 2). Zur Kontrolle des SO_2-Gehaltes entnimmt man 10 ml des Reagenses, gibt 20 ml Wasser und 5 ml 0,5%ige Stärkelösung zu und titriert mit 0,1 n Jodlösung. Die Anzahl der Millimole freies SO_2 je 100 ml Reagens soll zwischen 2,8 und 4,8 liegen. Durch Zusatz von $Na_2S_2O_5$ oder Durchleiten von Luft kann diese optimale Konzentration, falls erforderlich, eingestellt werden. — *Aufstellung der Eichkurve*. Aus 0,4 ml Formalin und 2 l 0,05 n Schwefelsäure bereitet man eine verdünnte Formaldehydlösung mit ungefähr 8 mg/100 ml und bestimmt den genauen Gehalt nach der Dimedon-[2] oder nach der modifizierten Bisulfitmethode[3]. Von dieser Lösung stellt man sodann mit 0,05 n Schwefelsäure wenigstens zehn Verdünnungen (mit 0,15—4,0 mg Formaldehyd/100 ml) her und läßt jeweils 10 ml davon mit 20 ml Schiffschem Reagens und 20 ml Säuregemisch (50 Vol-% Wasser, 5 Vol-% 10 n Salzsäure und 45 Vol-% 14 n Schwefelsäure) reagieren. Nach 2—2,5 Std mißt man die Durchlässigkeit bei 550 mμ. Als Blindlösung dient eine Mischung von 20 ml Schiffschem Reagens, 20 ml Säuregemisch und 10 ml Wasser. Eine Neuaufstellung der Eichkurve ist nur alle 4—5 Tage erforderlich, vorausgesetzt daß der SO_2-Gehalt des Reagenses innerhalb des obengenannten optimalen Bereichs bleibt. — Bestimmung von *Formaldehyd in Celluloseacetat-Formaldehyd-Kondensationsprodukten*. Zunächst führt man mit 1,0—1,5 g des Materials eine Probeanalyse nach der nachfolgenden Vorschrift durch, um festzustellen, ob die Durchlässigkeit in den Bereich von 10—95% fällt, und um gegebenenfalls die Einwaage für die eigentliche Bestimmung entsprechend verändern zu können. Die Einwaage versetzt man mit 10,00 ml 10 n Salzsäure, verschließt und schüttelt kräftig, was man während 2 Std gelegentlich wiederholt. Dann läßt man

[1] Analyt. Chemistry 27, 1076—1079 (1955). Celanese Corp. of Am., Summit, N. J.
[2] Yoe, J. H., and L. C. Reid: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 13, 238 (1941).
[3] Nitschmann, H., und H. Hadorn: Helv. chim. Acta 24, 237 (1941).

über Nacht (17—20 Std) bei Raumtemperatur stehen. Den gut verschlossenen Kolben erwärmt man nun 2 Std auf 35—40° C, kühlt ab, gibt aus einer Bürette 90,00 ml 14 n Schwefelsäure zu, mischt und entnimmt einen aliquoten Teil von 10 ml (oder bei hohem Formaldehydgehalt weniger). Diesen fügt man zu 20 ml Wasser, versetzt mit 20,0 ml SCHIFFschem Reagens, mischt und mißt nach 2 Std bei 550 mμ die Durchlässigkeit. Als Blindlösung dient das oben angeführte Gemisch. Den Formaldehydgehalt entnimmt man der Eichkurve (bei deren Aufstellung ein Zusatz von hydrolysierter Acetylcellulose nicht erforderlich ist). Es wurden 25 Proben mit 0,01—0,8% Formaldehyd bei einer Fehlerbreite von 0,021% untersucht. — Ein Ersatz von 10 ml Wasser durch 10 ml Eisessig im Reaktionsgemisch erwies sich als günstig besonders bei niedrigen Formaldehydgehalten. F. SCHÄRTL

Zur Bestimmung kleiner Gehalte von Benzoylperoxyd in Polymethylmethacrylat schlägt Y. TAKAYAMA[1] ein UV-spektrometrisches Verfahren vor. Lösungen von Benzoylperoxyd in Chloroform zeigen bei $\lambda = 276$ mμ ein ausgeprägtes Maximum der Lichtabsorption mit einer Molarextinktion von $\varepsilon = 2{,}36 \cdot 10^3$ [l·Mol^{-1} · cm^{-1}], während bei der gleichen Wellenlänge an Lösungen von Polymethyl- bzw. Methylmethacrylat Molarextinktionen von $\varepsilon_{276} = 1{,}0$ bzw. $\varepsilon_{276} = 7{,}5$ [l·Mol^{-1} · cm^{-1}] gemessen wurden. In allen Fällen ist das BEERsche Gesetz erfüllt, beim Benzoylperoxyd im Bereich von 0 bis $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l (nicht 0—$5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, wie im Original angegeben. D. Ref.). Die bei $\lambda = 276$ mμ gemessenen Extinktionen bleiben auch nach thermischer Zersetzung des Benzoylperoxyds durch längeres Erhitzen auf 180° C fast unverändert, allerdings geht im Spektrum an dieser Stelle der Bandencharakter verloren. Da stets nur geringe Mengen von Benzoylperoxyd zu bestimmen sind, müssen die vom überschüssigen Polymethyl- bzw. Methylmethacrylat herrührenden Anteile der bei 276 mμ gemessenen Extinktion durch geeignete Korrekturmessungen ermittelt und vor der Gehaltsberechnung abgezogen werden. Das Verfahren ist mit Analysen synthetischer Mischungen und technischer Produkte belegt. — Weiterhin werden die Spektren einiger substituierter Benzoylperoxyde mitgeteilt. Verf. benutzte für die optischen Messungen ein Beckman-Spektralphotometer Modell DU.

Ein polarographisches Verfahren zur Bestimmung von Benzoylperoxyd in Polymethylmethacrylat wird von T. TAKEUCHI, N. YOKOUCHI und Y. TAKAYAMA[2] beschrieben. H. SPECKER

Ein einfaches und genaues Verfahren zur Bestimmung von Chlorwasserstoff, der bei der Hitzezersetzung von Polyvinylchlorid frei wird, geben H. KIYOTA und T. YAMAMOTO[3] an. Verff. erhitzen zur Bestimmung ein Gemisch von Polyvinylchlorid mit einer hitzebeständigen Substanz im Porzellantiegel. Der freigesetzte Chlorwasserstoff wird an Calciumcarbonat gebunden. Die Methode kann unter 200° C zur Prüfung der Hitzebeständigkeit, wie auch über 200° C zur Untersuchung der thermischen Zersetzung verwendet werden; auch das Gesamtchlor kann nach dem Verfahren bestimmt werden. F. SCHÄRTL

Zur Bestimmung des Emulgatorgehaltes von Polyvinylchlorid (PVC)-pulvern empfiehlt K. SCHWERTASSEK[4] die Extraktion mit Methanol, bei der der größte Teil

[1] Jap. Analyst 4, 290—293 (1955). [Japanisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Tokio und Mitsubishi Rayon Co., Ltd.

[2] Jap. Analyst. 4, 234—237 (1955) [Japanisch]. Univ. Yamanashi und Mitsubishi Rayon Co., Ltd.

[3] Jap. Analyst 4, 16—21 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kyoto (Japan).

[4] Chem. Techn. 7, 336—340 (1955). Brünn (ČSR).

der Emulgatoren (Fettalkoholsulfonate, Sulfonsäuren höherer Kohlenwasserstoffe, Fettsäurekondensationsprodukte u. a.) in Lösung geht. Der verbleibende Rest (0,1 bis 0,5% bei 2—4% Gesamtgehalt) kann durch eine zusätzliche Behandlung mit wäßrigem Methanol nach F. KAINER[1] erfaßt werden. Die Arbeitsweise von F. OEHME und H. LADISCH[2] (Behandlung mit kaltem oder heißem Wasser) hat sich als unzureichend erwiesen. — *Ausführung.* Zur Extraktion mit Methanol bringt man 10 g Probe (möglichst feines Pulver) in eine übliche Extraktionshülse, deren Innenraum zweckmäßig durch Einschieben eines Filtrierpapierröhrchens in 2 Teile unterteilt wird. Dies erleichtert die Extraktion. Nach Abdecken der Probe mit Watte extrahiert man 5 Std im Extraktionsapparat. Der Extrakt, der außer dem Emulgator noch gelöstes Harz enthält, wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit etwa 10 ml Wasser aufgekocht. Man filtriert vom ungelöst gebliebenen Harz, wäscht mit wenig heißem Wasser, verdampft Filtrat und Waschwasser, trocknet ½ Std bei 130° C und wägt. Für technische Zwecke genügt es, dem Gewicht 0,3% absolut als Korrektur zuzuschlagen. Für genaue Bestimmungen wird der in der Extraktionshülse verbliebene Teil der Probe (man geht hier zweckmäßig von nur 5 g Einwaage aus) bei 70° C getrocknet, dann mit 100 ml Methanol-Wassergemisch (1:1) über Nacht stehengelassen, anschließend 4 Std am Rückflußkühler gekocht und filtriert. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand wie oben getrocknet und gewogen. R. HELMERS

Zur Butoxylbestimmung in Phenolharzen beschreiben Z. DITRYCH, H. REJHOVÁ und V. ULBRICH[3] eine Modifikation der ZEISEL-Methode, die bessere Resultate liefert als die bisher vorgeschlagenen Arbeitsweisen. Es wird außerdem eine neue Methode der Isolierung und Phenolyse der Harze angegeben. — *Ausführung.* Man trägt auf eine Glastafel in gleichmäßiger Schicht die Harzlösung auf und trocknet sie in der Trockenpistole 4 Std lang bei 56° C (Kp von Aceton) bei 0,5 mm Hg. Den so gewonnenen Film von 0,01—0,02 mm Dicke kratzt man ab und bewahrt die Substanz ausgebreitet über Phosphorpentoxyd auf. 15—25 mg davon wägt man in ein Probegläschen, überträgt in den Kochkolben der Apparatur, fügt 1 g Phenol hinzu und erhitzt 30 min im Ölbad bei 150° C. Durch das Reaktionsgemisch leitet man Stickstoff durch und durch den Kühler 15° C warmes Wasser. Zur Bestimmung dient die von F. VIEBÖCK und A. SCHWAPPACH[4] beschriebene Arbeitsweise, die mit Rücksicht auf die Eigenschaften des abgespaltenen Butyljodids passend abgeändert wurde. Die Badtemperatur beträgt 175° C, die Temperatur des Kühlwassers 40° C, die Reaktionszeit 3 Std, gerechnet vom Beginn des Siedens der Jodwasserstoffsäure. Zur Titration verwendet man je nach Butoxylgehalt 0,05 n oder 0,02 n Natriumthiosulfatlösung. Die Apparatur und die Arbeitsweise standardisiert man mit Butylphenylcarbaminat (Kp 61° C, C_4H_9O-Gehalt 37,84%, gefunden 37,72 ± 0,16%). Bei Einsatz neuer Reagentien ist stets ein Blindversuch durchzuführen. Die Ergebnisse sind sehr gut reproduzierbar und genau. H. FREYTAG

Über einen verbesserten Nachweis von Formaldehyd in Phenolformaldehyd- oder Harnstofformaldehydharzen berichten F. FEIGL und L. HAINBERGER[5]. Stoffe, die Formaldehyd enthalten, spalten dieses bei der Pyrolyse wieder ab. Der freiwerdende Formaldehyd wird mit der Chromotropsäurereaktion[6] festgestellt, bei der Schwefel-

[1] Polyvinylchlorid- und Vinylchlorid-Mischpolymerisate, S. 251, Berlin 1951.
[2] Chem. Techn. **3**, 165 (1953).
[3] Chem. Listy **49**, 869—871 (1955) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. synthet. Harze, Pardubice (ČSR).
[4] Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 2818 (1930).
[5] Chemist-Analyst **44**, 47—48 (1955). Minist. da Agricult., Rio de Janeiro (Bras).
[6] EEGRIWE, E.: diese Z. **110**, 22 (1937).

säure als Kondensations- und Oxydationsmittel dient. Die Empfindlichkeit der Reaktion wird sehr gesteigert, wenn man Wasser sorgfältig ausschließt[1]. Dies geschieht, indem man den Formaldehyd in Dampfform freisetzt und wasserfreies Reagens verwendet. — *Ausführung.* Eine kleine Menge der Untersuchungssubstanz (0,1 mg genügt) wird auf den Boden eines Prüfröhrchens gebracht. An einem Glasstab, der durch einen Gummistopfen geführt ist und der oberhalb der Probe endet, befindet sich ein Tropfen der Reagenslösung (etwas reine Chromotropsäure wird mit 2—3 ml konz. Schwefelsäure angefeuchtet, zentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit benutzt). Das Prüfröhrchen wird nicht tiefer als 1 cm in ein Ölbad getaucht und dieses vorsichtig für die Dauer von 1—10 min auf 170—180° C erhitzt. Bei Anwesenheit von Formaldehyd färbt sich der Tropfen violett. H.-F. KURANDT

Zur Untersuchung der Zusammensetzung und des Molekulargewichtes einiger fluorierter Polyphenyle benutzen P. BRADT und F. L. MOHLER[2] ein Massenspektrometer. Untersucht wurden hellgraue, feste Polyphenyle, die nach HELLMANN[3] durch Erhitzen von p-Dibromtetrafluorbenzol oder p-Dijodtetrafluorbenzol mit Kupfer gewonnen werden. Das Polymerisat ist teilweise in Benzol löslich und kann so in zwei Fraktionen getrennt werden. Beide Fraktionen wurden untersucht. Sie wurden dazu in einem kleinen Proberöhrchen in einen kleinen Röhrenofen eingebracht, dessen Austritt in den Ionisationsraum der Elektronenstoßionenquelle eines 60°-Massenspektrometers nach NIER[4] mündete. Die Beschleunigungsspannung wurde von 2500 auf 500 Volt herabgesetzt. Obwohl die Auflösungsfähigkeit des Gerätes unter 1:200 lag, war es so doch möglich, den Massenbereich bis 1750 zu erfassen. Dabei diente die dreifache isotopische Struktur des Broms zur Erleichterung der Auffindung und Identifizierung der einzelnen Peaks. Zur Messung wurde so verfahren, daß die Ofentemperatur langsam erhöht wurde, bis die Probe zu verdampfen begann. Dann wurde das Spektrum aufgenommen. Sodann wurde die Temperatur wieder erhöht usw. Nach 4—5 Std mußte die Ionisierungskammer des Massenspektrometers gereinigt werden.

Die Untersuchungen ergaben, daß die lösliche Fraktion des aus p-Dibromtetrafluorbenzol hergestellten Polymerisates in der Hauptsache aus dem Tetrameren, die unlösliche Fraktion aus $(C_6F_4)_5Br_2$ bestand. Bei der Untersuchung der entsprechenden Jodverbindung stellte sich heraus, daß die lösliche Fraktion hauptsächlich aus dem Pentameren besteht. Bei der unlöslichen Fraktion ist eine starke Abhängigkeit von der Ofentemperatur zu beobachten. In der Hauptsache liegen 5- bis 7-Ringsysteme vor, doch konnte als größtes das Ion $(C_6F_4)_{11}J^+$ mit dem Molekulargewicht 1755 identifiziert werden. Bemerkenswert ist, daß alle Spektra, außer geringen Verunreinigungen, keine Peaks bei niedrigen Massenzahlen zeigen. Alle gemessenen Werte liegen über der Massenzahl 290. J. RASCH

Die Bestimmung der Diketopiperazine in den Polykondensationsprodukten von α-Aminosäureestern führen K. T. POROŠIN, T. D. KOZARENKO und JU. I. CHURGIN[5] in der Weise aus, daß sie zunächst die Prüflösung (Beispiele: die Äthylester des Glycins und des *d,l*-Alanins) mit 0,1 n Natronlauge bei 40° C 1 Std hydro-

[1] FEIGL, F., u. L. HAINBERGER: Mikrochim. Acta **1955**, 110; vgl. diese Z. **150**, 311 (1956).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 875—877 (1955). Nation. Bur. Standards, Washington.

[3] HELLMANN, M., A. J. BILBO and W. J. PUMMER: J. Amer. chem. Soc., zur Veröffentlichung eingereicht.

[4] NIER, A. O.: Rev. sci. Instruments **11**, 212 (1940).

[5] Izv. Akad. Nauk SSSR., Otdel. chim. (Nachr. Akad. Wiss., Abt. Chem.), **1955**, 773—774 [Russisch]. Akad. der Wiss. UdSSR.

lysieren. Hierbei erfolgt eine Spaltung des Diketopiperazins zu Dipeptid, während die Dipeptide nicht zersetzt werden. Sodann wird mit 0,04 n $CuSO_4$-Lösung titriert: anfangs bilden sich rote Tetrapeptide, anschließend violette Tripeptide. Der Titrationsbeginn wird vom Auftreten der blauen Dipeptide an gerechnet, sein Ende durch Bildung des feinsten Kupferhydroxyds angezeigt. Sie kann visuell erfolgen; nur in Gegenwart bedeutender Mengen von Tripeptiden ist die spektrophotometrische Titration (bei λ_{max} 620 mμ) zu empfehlen. Vergleichsbestimmungen nach VAN SLYKE (Ansteigen des Amin-Stickstoffs) zeigten gute Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Verfahren. Di-, Tri- und Tetraglycin geben bei dieser alkalischen Hydrolyse kein Anwachsen des Aminstickstoffs. Die Absorption wird durch die Cu-Biuretkomplexe verursacht; λ_{max} liegt für die Tripeptide bei 580, für die Tetra- und noch längeren Peptide bei 510—515 mμ. A. v. WILPERT

Styrol, Phthalsäure- und Fumarsäureester in Polyesterharzen bestimmen R. C. HIRT, R. G. SCHMITT und R. W. STAFFORD[1] ohne vorhergehende chemische Trennung durch Absorptionsmessungen in Chloroformlösung bei 282 und 291 mμ. Bei diesen Wellenlängen weisen die reinen Komponenten folgende Extinktionskoeffizienten auf:

	282 mμ	*291 mμ*
Styrol	8,18	5,58
Phthalsäurediäthylester	6,85	1,39
Fumarsäurediäthylester	1,26	0,663
Maleinsäurediäthylester	0,404	0,163

Enthält das Harz nur Styrol und Phthalsäureester, so kann man die beiden Anteile leicht rechnerisch ermitteln. Sind außerdem aber noch Fumar- und Maleinester vorhanden, so muß man für deren allerdings wesentlich geringeren Absorptionsbeitrag eine Korrektur anbringen. Hierzu geht man von der Überlegung aus, daß im Harz auf je 1 Mol zweibasische Säure 1 Mol zweiwertiger Alkohol kommt und daß daher die Summe der Phthalat- und Fumarat- bzw. Maleatgruppen gleich der Zahl der Glykolgruppen sein muß. Kennt man die Natur des Glykols, so kann man mittels der Absorptionsmeßwerte der Harzlösung bei 282 und 291 mμ und der Formelgewichte aller Komponenten im Harz (unter Abrechnung der abgespaltenen H- und OH-Gruppen) die Korrekturgröße berechnen. Wegen der Durchführung im einzelnen muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. F. NEUMANN

Ein UV-spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung von gebundenem Methyl-isopropenyl-keton in Polymeren wird von J. J. PEPE, I. KNIEL und M. CZUHA jr.[2] beschrieben. Die Methode beruht auf der geringen Absorptivität von Polybutadien und den Copolymeren von Butadien-Acrylnitril am Absorptionsmaximum der Polymeren von Methyl-isopropenyl-keton in Chloroform. Die Polymeren mit Methyl-Isopropenyl-Keton zeigen bei 290 mμ das Absorptionsmaximum (Schlitzweite: 0,5 mm, Beckman DU Spektrophotometer), während das Polybutadien ein Minimum zu besitzen scheint. Die Differenz zwischen Gesamtextinktion und Extinktion der Butadien- oder Butadien-Acrylnitril-Copolymeren gegen das Lösungsmittel Chloroform stellt die Absorptivität des gebundenen Methyl-isopropenyl-ketons dar. Die Resultate sind auf 0,4% Methyl-isopropenylketon reproduzierbar. Zur Analyse sollten nur Produkte verwendet werden, die noch nicht mit Antioxydantien stabilisiert worden sind, um Störungen durch Phenyl-2-naphthylamin zu vermeiden. Zur Reinigung der Polymeren wird eine mehrmalige Umfällung aus Chloroformlösung mit Methanol empfohlen.

R. HELMERS

---

[1] Analyt. Chemistry **27**, 354—356 (1955). Amer. Cyanamid Co., Stanford, Conn.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 755—758 (1955). Univ. Akron, Ohio (USA).

Die Einheitlichkeit von Blockpolymeren prüfen H. W. MELVILLE und B. D. STEAD[1], indem sie Lösungen der Polymeren mit einem Fällungsmittel turbidimetrisch titrieren. Sie benutzen dazu eine halbautomatisch arbeitende Apparatur, bei welcher das Fällungsmittel (z. B. Wasser) kontinuierlich zu der Polymerenlösung (z. B. einer Mischung der Polymethylmethacrylat- und Styrolmethylmethacrylat-Block-Copolymeren in Aceton) hinzugefügt und die auftretende Trübung im durchfallenden und im Streulicht in Abhängigkeit vom Fällungsmittelzusatz photoelektrisch gemessen wird. Liegen Gemische vor, so erkennt man dies an Knicken der Titrationskurve. Die Methode hat vor der fraktionierten Fällung mit Bestimmung der Fraktionengewichte den Vorzug, daß sie sich viel schneller durchführen läßt und mit sehr geringen Substanzmengen auskommt (1—4 mg/100 ml für eine Titration).
F. NEUMANN

Die chromatographische Bestimmung der Carboxylgruppen in Filtrierpapier führen A. J. ULTEE jr. und J. HARTEL[2] mittels Blei(II)-salzen durch. — *Arbeitsweise.* Auf den zu prüfenden Papierstreifen bringt man 2 cm vom unteren Rand entfernt mit einer Mikropipette 10 μl einer, je nach dem zu erwartenden Carboxylgehalt 0,01—0,1 m Bleiacetat- oder Bleinitratlösung. Unmittelbar darauf wird der Streifen in einem geschlossenen Gefäß mit seinem untersten Ende in ausgekochtes destilliertes Wasser getaucht, wobei erforderlichenfalls das Papier durch Anbringen eines Glasstabes gestreckt und so lange im Wasser belassen wird, bis dieses etwa 10 cm hoch im Streifen emporgestiegen ist, was normalerweise innerhalb von 30 min der Fall ist. Durch anschließende Einwirkung von Schwefelwasserstoff werden die Bleiflecken sichtbar gemacht. Zur Messung ihrer Fläche überträgt man den Umriß der Flecken mit Hilfe eines Kohlepapieres auf schweres Zeichenpapier, schneidet aus, wägt und berechnet die Fläche auf Grund des Gewichtes von 1 cm² des gleichen Papieres. Die Flächen sind proportional dem Carboxylgehalt der untersuchten Filtrierpapiere.
K. SÖLLNER

Über die quantitative Bestimmung der Ligninsulfonsäuren in Sulfitlaugen berichtet K. KÜRSCHNER[3]. 20 ml techn. Sulfitlauge werden in einem 200 ml-Meßkolben mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt und 5 ml davon in einem Destillationskolben auf dem Wasserbade in 25 min (nicht schneller!) zur Trockne eingedampft. Der Kolben wird an einen Kühler (lichte Weite 4 mm) und einen 100 ml-Auffangkolben mit 5 ml destilliertem Wasser angeschlossen. Dem trockenen Rest der Sulfitlauge werden 10 ml 82%ige Schwefelsäure zugefügt, man kocht 1 min lang und fängt den entwickelten Methylalkohol in der Vorlage auf. Hierauf läßt man 10 ml dest. Wasser aus einem seitlich durch einen Dreiwegehahn angebrachten Glas in den Destillationskolben ein und destilliert den Inhalt solange, bis der LEIDENFROST-Effekt sichtbar wird. Der Kühler wird mit einigen Milliliter Wasser durchgespült, dem Destillat werden 10 Plätzchen NaOH und 1 Tr. Methylorangelösung zugegeben. Dem Auffangkolben wird ein Kühler, der mit einem Tropftrichter verbunden ist, in vertikaler Richtung angeschlossen. Man kocht den Kolbeninhalt, fügt tropfenweise 10 ml 0,5%iger Silbernitratlösung zu, kühlt, gibt den Inhalt quantitativ in den Destillationskolben zurück und destilliert den Methylalkohol in 5 ml Wasser. Das Destillat wird in einen 100 ml-Meßkolben eingefüllt, bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt, sorgfältig durchgemischt und mit Hilfe einer spez. Vorrichtung folgendermaßen titriert: Zu 50 ml Destillat werden etwa 25 ml Kaliumpermanganatlösung (9,75 g $KMnO_4$ in 1000 ml dest. Wasser) und 10 ml Natronlauge (150 g NaOH in 1000 ml dest. Wasser) zugegeben, der Inhalt wird 3 min lang mit Rückflußkühler

[1] J. Polymer Sci. **16**, 505—515 (1955). Univ. Birmingham (England).
[2] Analyt. Chemistry **27**, 557—560 (1955). Vezel-Inst., T. N. O., Delft (Holland).
[3] Ž. prikl. Chim. **28**, 629—633 (1955) [Russisch]. Slovak. Akad., Wiss. Bratislava.

gekocht und sofort mit dem gleichen Volumen 2%iger Oxalsäurelösung und 10 ml 50%iger Schwefelsäure versetzt. Die farblose klare Lösung wird mit 0,05 n Kaliumpermanganatlösung bis zur Rosafärbung titriert. Für die Blindprobe werden statt Destillat 50 ml dest. Wasser genommen. 1 ml 0,05 n $KMnO_4$-Lösung entspricht 0,267 mg CH_3OH. Multiplikation mit dem Faktor $400 \cdot 7{,}9 = 3160$ ergibt die Menge der Lignosulfosäuren in Form ihrer Calciumsalze in 100 ml der ursprünglichen Lauge.

Martha Wildau

Acetovanillon in oxydierten, alkaliaufgeschlossenen Sulfitablaugen kann nach E. T. Reaville und G. W. Shreve[1] *papierchromatographisch* mit einer Genauigkeit von $\pm$ 5% bestimmt werden. Auf einen etwa 6,2 cm breiten und etwa 38,5 cm langen Whatman Nr. 1-Papierstreifen bringt man im Abstand von rund 5 cm vom Ende mittels einer tarierten Mikropipette etwa 60 mg der Sulfitablauge und bestimmt das genaue Gewicht durch Nachwägen der Pipette. Nach Ansäuern der Probe durch kurzes Überhalten des Streifens über siedenden Eisessig bringt man $1^1/_4$ cm über der Analysenprobe 0,1 ml einer warmen 41%igen Natriummetabisulfitlösung in Form eines Streifens auf das Papier, um das bei der anschließenden Entwicklung aufwärts wandernde Vanillin abzufangen. Nach dem Trocknen des Streifens an der Luft oder über einer heißen Platte wird er $^1/_2$ Std lang in einen Behälter, dessen Boden mit Wasser bedeckt ist, gehängt. Dann erfolgt die aufsteigende Chromatographierung mit n-Butyläther (Kp 141—143° C) innerhalb 2 bis 2,5 Std. Das luftgetrocknete Chromatogramm wird kurz über Ammoniakdampf gehalten und die Lage des Acetovanillons im UV-Licht festgestellt. Der Flecken wird ausgeschnitten und in 10 ml Phosphatpuffer (p_H 7,3) unter vorsichtigem Umschwenken 1 Std lang ausgelaugt. Mit einem Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, wird die Absorption der Lösung bei 4000, 3600, 3375, 3200 und 2750 Å ermittelt, wobei zur Kompensation ein Auszug mit Pufferlösung aus reinem Papier dient. Einzelheiten der Methodik und die Berechnung der Resultate sind im Original einzusehen.

K. Söllner

Zur Analyse von Natriumalkylarylsulfonat-Waschmitteln benutzen F. T. Weiss, A. E. O'Donnell, R. J. Shreve und E. D. Peters[2] die ASTM-Methode D 855/46 T mit einigen Abänderungen. Wegen des meist hohen Gehaltes an anorganischen Salzen braucht man mehr Wasser zum Auflösen der Substanz, nämlich 125 ml Wasser für 3—5 g Einwaage. — Da Natriumalkylarylsulfonate hygroskopisch sind, muß man nach deren Isolierung ihren Wassergehalt ermitteln. Zur Wasserbestimmung in dieser Komponente wie auch im Original-Waschmittel schlagen die Verff. die Methode von Karl Fischer vor. — Die entölte und entsalzte alkoholische Sulfonatlösung enthält gewöhnlich noch etwas Natriumcarbonat, welches man durch Titration mit Schwefelsäure gegen Phenolphthalein bestimmt. Falls auch noch Natriumchlorid vorhanden sein sollte, bestimmt man dieses ebenfalls, entweder durch amperometrische Titration oder nach Volhard. — Im Original wird ein vollständiger Trennungsgang nach der modifizierten ASTM-Methode mitgeteilt. Ihre Brauchbarkeit wird in mehreren Beispielen an handelsüblichen Waschmitteln gezeigt.

F. Neumann

Die Anwendungsmöglichkeiten der p-Toluidin-Methode zur Analytik synthetischer Waschmittel[3] werden von H. Stüpel und A. v. Segesser[4] nochmals er-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 565—566 (1955). Monsanto Chem. Co,. St. Louis, Mo.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 198—205 (1955). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA).

[3] Stüpel, H., u. A. v. Segesser: vgl. u. a. diese Z. **137**, 397 (1952/53); **139**, 454 (1953); **140**, 156 (1953).

[4] Fette u. Seifen **57**, 344—346 (1955). Seifenfabrik Hochdorf (Schweiz).

örtert. Die mit p-Toluidinchlorhydrat gebildeten Komplexe lassen sich mit Äther oder Tetrachlorkohlenstoff extrahieren und so sind alle anionaktiven Kolloidelektrolyte in jeder Art Waschmittel quantitativ erfaßbar. Faktor und Mol.-Gewicht der waschaktiven Substanz sind meistens identisch; bei einigen Ausnahmen wird der Faktor mit der Extraktionsmethode empirisch ermittelt. Nach dieser Methode läßt sich das Mol.-Gewicht der waschaktiven Substanz bestimmen, das wiederum Hinweise gibt auf Änderungen im hydrophoben Teil der amphipatischen Substanz und läßt erkennen, ob mehrere hydrophile Gruppen (Disulfonate) eingetreten sind. Dadurch lassen sich Produktion und Sulfonierung überwachen. Eine eingehende Beschreibung der praktischen *Ausführung* wird gegeben: Man löst 2 bis 3,5 g aktive Substanz in 75 ml Wasser, versetzt bei Raumtemperatur mit 25 ml p-Toluidinreagens (68 g p-Toluidinchlorhydrat in Wasser zu 500 ml gelöst, filtriert) und 50 ml Tetrachlorkohlenstoff und schüttelt kräftig, bis die intermediär entstandene feste Phase von der CCl_4-Schicht aufgenommen ist. Nach Schichtentrennung wird die CCl_4-Phase in 100 ml gegen Kresolrot neutralisierten Alkohol abgelassen, die wäßrige Lösung wird nochmal mit 25 ml CCl_4 ausgeschüttelt, die CCl_4-Lösung wird mit der ersten vereinigt. Verunreinigungen, die sich an der Phasengrenzfläche zusammenballen, können meist vernachlässigt werden. Die Alkohol-CCl_4-Lösung wird mit 0,1 n Natronlauge titriert, bis die bei heftigem Schütteln entstehende Emulsion rosa bleibt. — *Kresolrot-Indicator.* 0,1 g o-Kresolsulfophthalein + 13,1 ml 0,02 n Natronlauge werden mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt.

R. Helmers

Den Nachweis oberflächenaktiver Stoffe, die Polyoxyäthylen- oder Polyoxypropylengruppen enthalten, gründet M. J. Rosen[1] auf die thermische Aufspaltung der Polyoxyalkylenbindung in Gegenwart von Phosphorsäure. Hierbei entsteht im ersten Falle Acetaldehyd, der mit Nitroprussidnatrium und Diäthanolamin eine blaue Färbung ergibt. Die Polyoxypropylengruppe liefert durch Bildung von Propionaldehyd und dessen Polymeren eine orange Färbung. Eine Störung des Nachweises wird lediglich durch Glyceride hervorgerufen, bei deren thermischer Zersetzung in saurer Lösung Acrolein gebildet wird, das mit Nitroprussidnatrium und Diäthanolamin ebenfalls eine blaue Färbung gibt. Das Verfahren ist nicht nur auf oberflächenaktive Stoffe mit den erwähnten funktionellen Gruppen beschränkt, sondern kann auch allgemein auf Derivate von Äthylenoxyd oder Propylenoxyd (mit Ausnahme von Äthylenglykol und Propylenglykol) angewendet werden. — *Ausführung.* 200 mg (oder 4 Tropfen) der wasserfreien Probe schüttelt man in einem Reagensglas einige Sekunden mit 1—1,5 ml 85%iger Phosphorsäure, gibt in die Mündung einen Wattepfropfen (zur Aufnahme von kondensiertem Wasserdampf) und verschließt mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen mit Gasableitungsrohr, das in die Reagenslösung führt, die sich in einem kleineren Reagensglas auf weißer Unterlage (zum besseren Erkennen der Färbung) befindet. Die Reagenslösung bereitet man aus 1 ml Wasser, 2 Tropfen Nitroprussidnatriumlösung (20 g Nitroprussidnatriumdihydrat + 50 ml Wasser + 450 ml Methanol) und 1 Tropfen Diäthanolamin. Das Glas mit der Probe erhitzt man bis zum Auftreten einer blauen oder orange Färbung in der Reagenslösung, wobei man übermäßiges Schäumen vermeidet. Das Ergebnis ist negativ, wenn nach 5 min langem Erhitzen noch keine Färbung erkennbar ist. Sind sowohl Polyoxyäthylen- als auch Polyoxypropylengruppen in der Probe vorhanden, so erhält man eine orange Färbung, die schnell dunkelbraun wird.

F. Schärtl

Eine Methode zur Trennung und Isolierung von Detergentien und detergierten Stoffen (z. B. Lanolin, Mineralöl, Olivenöl) aus Emulsionen geben T. Green,

[1] Analyt. Chemistry 27, 787—790 (1955). Brooklyn College, N. Y. (USA).

R. P. Harker und F. O. Howitt[1] an. Die Emulsion wird über eine *Ionenaustauschersäule* geleitet, die bei Anwendung von anionaktiven Detergentien aus einem Kationenaustauscherharz, bei Verwendung kationaktiver Detergentien aus einem Anionenaustauscherharz besteht. Die Länge der Säule beträgt je nach Harztyp 5—10 cm. Das Harz tauscht die Kationen bzw. Anionen der Detergentien gegen H^+ bzw. OH^--Ionen aus. Die Folge ist, daß die Netzmittel sich auf dem Harz ausscheiden, die Emulsion wird „gebrochen" und das emulgierte Produkt (Lanolin, Mineralöl u. a.) scheidet sich ebenfalls am Austauscher ab. Die durchlaufende Flüssigkeit ist klar und frei von organischer Substanz. Bei Verwendung von Emulsionen, die durch Seifen stabilisiert sind, wird ein Gemisch von Kohle + Kationenaustauscher genommen. Die Fettsäure wird dann von der Kohle absorbiert. Emulsionen schließlich, die durch elektrolytfreie Netzmittel stabilisiert sind, werden durch Kationenaustauscherharz getrennt. Dieses absorbiert das Kochsalz, das bis zu 1% in solchen Emulsionen enthalten ist und es tritt Adsorption der Bestandteile ein. Eluiert wird mit mehr oder weniger konzentriertem, heißem Alkohol das Netzmittel, daran anschließend mit Trichloräthylen der emulgierte Stoff. Die Bestandteile werden anschließend einzeln nach den üblichen Methoden bestimmt. Man findet zumeist Werte, die zwischen 98% und 100% der vorgegebenen Mengen schwanken. Unbefriedigend ist lediglich noch die Abscheidung des kationaktiven Netzmittels. Dieses scheidet sich zwar quantitativ in der Säule ab, liegt jedoch nicht vollständig als quartäres Ammoniumhydroxyd vor (es wurde Cetyltrimethylammoniumbromid verwandt), sondern zum Teil noch als Bromid. Es konnte also nach der Eluation nicht direkt acidimetrisch bestimmt werden, sondern mußte nach der Methode nach G. S. Hartley und D. F. Runnicles[2] titriert werden, die etwas abgeändert wurde. H. Fricke

Über die Trennung von Mineralöl-Pflanzenöl-Gemischen mit Adsorptionssäulen macht R. P. Harker[3] kurze Bemerkungen[4]. Aus einem Gemisch von Olivenöl und Paraffin, das mit Lissapol N stabilisiert war, wurde das Detergens durch Ionenaustauscherharze (z. B. Bio-Deminrolit) gegebenfalls unter Zusatz von aktivierter Holzkohle entfernt. Eine darauffolgende Elution mit Aceton-Chloroformgemischen ermöglichte die fast vollständige Trennung des Paraffinöls vom Olivenöl. Das Detergens blieb in der Säule zurück. Die Rückgewinnung betrug 98—100%. Einfache Ölgemischen wurden in Petroläther gelöst und auf Al_2O_3-Säulen mit Petroläther bzw. Aceton als Elutionsmittel getrennt. Überwacht wurden die Trennungen durch Bestimmung der Brechungsindices und UR-Absorption.

R. Helmers

Zur Bestimmung von freiem Gossypol in chemisch behandelten Baumwollsaatmehlen, die *Dianilingossypol* enthalten, empfehlen W. A. Pons jr. und C. L. Hoffpauir[5] die Extraktion der zu untersuchenden Probe mit 70%igem Aceton. In diesem ist Dianilingossypol wenig, freies Gossypol dagegen leicht löslich. Das Dianilingossypol hydrolysiert in der Lösung allmählich und ändert dabei seine optische Dichte. Um dies zu verhindern, setzt man dem Acetongemisch etwas

[1] Analyst (London) **80**, 470—475 (1955). Wool Indust. Res. Assoc. Torridon, Headingley, Leeds 6 (England).

[2] Proc. Roy. Soc. A **168**, 424 (1938).

[3] Chem. and Ind. **1955**, 592. Wool Ind. Res. Assoc., Headingley, Leeds (England).

[4] Vgl. dazu R. P. Harker, J. M. Heaps and J. L. Horner, Nature (London) **173**, 634 (1954); T. Green, R. P. Harker and F. O. Howitt, Nature (London) **174**, 659 (1954); vgl. diese Z. **146**, 213 (1955).

[5] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 295—300 (1955). Southern Res. Lab., New Orleans, Louisiana (USA).

Anilin zu. — *Ausführung. Zum Nachweis von Dianilingossypol* schüttelt man 1 g Probe mit 25 ml reinem Aceton, versetzt das tief gelb gefärbte Filtrat mit einem NaOH-Plätzchen und erwärmt 2—3 min. Tiefe Rot- oder Rotorangefärbung zeigt Dianilingossypol an. *Zur quantitativen Bestimmung von freiem Gossypol* schüttelt man 1 g Probe 1 Std lang mit 50 ml Aceton-Anilingemisch (700 ml Aceton + 300 ml Wasser + 0,5 ml Anilin) bei Raumtemperatur und filtriert. Je nach dem Gossypolgehalt entnimmt man Anteile von 2—10 ml des Filtrates und gibt 2 gleiche Anteile in zwei 25 ml-Meßkolben. Einen Kolben (A) füllt man mit Isopropylalkohol zur Marke auf und läßt 25—30 min bis zur Messung stehen. In den zweiten Kolben (B) gibt man 2 ml redest. Anilin, erhitzt 30 min auf kochendem Wasserbad, kühlt und füllt dann mit Isopropylalkohol zur Marke auf. Gleichzeitig werden Blindwerte der Reagentien angesetzt. Alle Messungen erfolgen gegen wäßrigen Isopropylalkohol (800 ml Isopropanol + 200 ml Wasser) als Vergleichslösung. Der Gehalt an freiem Gossypol ergibt sich aus der Differenz der Ablesungen A—B an Hand von Eichkurven, die mit reinem Gossypol unter den gleichen Umständen aufgestellt werden.

R. Helmers

Bestimmung von Cholesterin in Wollwachs. H. W. Knol[1] zeigt, daß die Bestimmung von Cholesterin in Wollwachs-Alkoholen nach der Methode der Bildung eines schwerlöslichen Adduktes mit Digitonin keine zutreffenden Resultate gibt. Die Ursache hierfür ist, wie durch Versuche bewiesen wird, die Mitfällung von „Triterpen"-Alkoholen, aus denen die ausgefällte Fraktion zu 10—20% besteht. Es wurde bestätigt, daß nach L. Ruzicka u. Mitarb. die „Triterpen"-Wollwachsalkohole mit Digitonin erst nach mehreren Stunden eine Fällung ergeben; aber bei der Cholesterinbestimmung werden diese Alkohole als freie Alkohole mitausgefällt. Eine Korrektur für die Mitfällung kann nicht gegeben werden, weil zwischen Cholesteringehalt und Gehalt an „Triterpen"-Alkoholen im Wollwachs keine Beziehung besteht. Zur genaueren Cholesterinbestimmung wird deshalb die photometrische Auswertung der Reaktion nach Liebermann-Burchard vorgeschlagen (Essigsäureanhydrid + konz. H_2SO_4)[2]. Sie bietet außerdem noch die Vorteile, daß 1. Cholesterin und die gesamte Mischung der „Triterpen"-Alkohole für sich in einer einzigen Lösung bestimmt werden können; 2. das gesättigte, von Digitonin ebenfalls gefällte Dihydrocholesterin keine Reaktion gibt. Die gefundenen Werte geben also nur die Summe von Cholesterin und etwa vorhandenem Ketocholesterin wieder.

R. Helmers

Eine volumetrische Bestimmungsmethode von Nitrocellulose und Nitroguanidin beschreiben H. Stalcup und R. W. Williams[3]. Die Methode beruht auf der Transnitrierung von Salicylsäure, wobei die Untersuchungsstoffe als Nitrierungsmittel dienen. Die entstehende Nitrosalicylsäure wird mit eingestellter Titan(III)-chloridlösung titriert. Die Genauigkeit beträgt 0,02%. Die Originalarbeit enthält ausführliche Arbeitsvorschriften, die sich zur kurzen Wiedergabe nicht eignen.

H.-F. Kurandt

Zur polarographischen Bestimmung von Nitroglycerin in Pulver geben G. C. Whitnack, M. M. Mayfield und E. St. Clair Gantz[4] als Arbeitsvorschrift an: 0,5—1 g der feinst pulverisierten Probe werden mit 50 ml 95%igem Äthylalkohol

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **73**, 924—930 (1954). Univ. Delft.

[2] Luddy, F. E., A. Turner jr. and J. T. Scarlan: Analyt. Chemistry **25**, 1497 (1953); vgl. diese Z. **144**, 302 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 543—546 (1955). U.S.Naval Powder Factory, Indian Head, Md. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 899—901 (1955). U.S.Naval Ordnance Test Station, Inyokern, China Lake, Calif. (USA).

30 min am Rückfluß erhitzt und dann quantitativ filtriert (Whatman Nr. 41). Das Filtrat wird mit Alkohol zu 100 ml ergänzt. 5 ml hiervon werden mit 10 ml 95%igem Alkohol und 5 ml 0,1 m Tetramethylammoniumchloridlösung, die 20 ml 0,1%ige alkoholische Methylrotlösung je Liter enthält, versetzt, 5—10 min mit in 75%igem Alkohol vorgesättigtem Stickstoff durchperlt und durchmischt und unter Stickstoff bei 30° C von 0 bis —1,6 V an der Tropfelektrode polarographiert (t = 6,5 sec, $m^{2/3}t^{1/6}$ = 1,351 $mg^{2/3}sec^{-1/2}$ bei 91,5 cm Hg-Säule). Die Höhe der konzentrationsproportionalen Stufe bei —0,7 V wird mit Eichaufnahmen an Nitroglycerin-Nitrocelluloseproben verglichen. Der Fehler liegt bei 1%, die Stufen sind auf 0,2% reproduzierbar, trotzdem sie schwach ausgebildet sind. Bei Gegenwart von 2-Nitrodiphenylamin, Dinitrotoluol und anderen Nitroverbindungen sind Korrekturen erforderlich. Ester der o-Phthalsäure stören nicht. K. Cruse

Zur Bestimmung der Trockensubstanz in Zuckerrübenmelasse empfehlen S. D. Gardiner und F. J. Farmiloe[1] die Anwendung einer in einer früheren Arbeit[2] für Zuckerrohrmelasse veröffentlichten Methode, bei der die Substanz im Vakuumofen bei 69—70° C getrocknet wird. Das Verfahren wird sowohl für Zuckerrübenmelasse allein, als auch für Mischungen von Zuckerrüben- und Zuckerrohrmelasse angewandt unter Berücksichtigung eines Korrektionsfaktors für Sulfatasche. Eine Bestimmung der Natrium- und Kaliumsalze ist nicht erforderlich. Verff. vergleichen in einer Reihe von Proben die nach dieser Methode erhaltenen Ergebnisse mit den korrigierten Werten nach der Refraktionsmethode, dabei ergaben sich Differenzen von —0,3 bis +0,3%. Doris Heiligmann

Zur Vergärung kleiner Volumina Zuckerlösung vor der papierchromatographischen Trennung der unvergärbaren Restzucker halbieren K. T. Williams und A. Bevenue[3] eine Schmelzpunktscapillare von 1 mm lichter Weite und 100 mm Länge durch Schmelzen in der Mitte, füllen unter Zentrifugieren 0,01—0,05 ml Zuckerlösung und danach ebensoviel einer 10%igen Aufschlämmung von Backhefe in Wasser, welches auf 100 ml 3 ml Acetatpuffer und 3 ml 0,2 m Kaliumdihydrogenphosphatlösung enthält, hinein und lassen in feuchter Atmosphäre bei 30° C gären, wobei öfter mit einem haarfeinen Glasstäbchen umgerührt wird. Fructose und Rohrzucker sind in 4—6 Std vergoren. Nach Beendigung der Gärung zerbricht man die Capillaren und bringt den Inhalt auf die Startlinie des Chromatographiepapiers. F. Neumann

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Gehaltes an Bienenwachs in einem Handelsgemisch zur Herstellung von Kerzen gibt J. Leyte-Marrero[4] an. Die zu gottesdienstlichen Zwecken dienenden Kerzen existieren in zwei Handelsklassen mit Sollgehalten von 60% und 30% Bienenwachs. Das vom Verf. vorgeschlagene Bestimmungsverfahren beruht auf der Feststellung der Säurezahl, die für reines Bienenwachs im Mittel den Wert 20 besitzt. Die Handelsprodukte sind Mischungen, die außer Bienenwachs Paraffin, hydriertes Fett, sehr selten Stearin enthalten. Während Paraffin und hydrierte Fette sehr kleine Säurezahlen aufweisen, beträgt sie bei Stearin 195—200. In stearinfreien Proben bestimmt man die Säurezahl wie üblich und berechnet daraus den Gehalt an Bienenwachs. In Anwesenheit von Stearin löst man 2—3 g Probe in siedendem 80%igem Alkohol, kühlt ab und filtriert. Ein beim Verdünnen des Filtrates mit Wasser etwa auf-

[1] Analyst (London) **80**, 557—561 (1955). Tate and Lyle Res. Lab. Keston, Kent.
[2] Analyst (London) **79**, 447 (1954); vgl. diese Z. **147**, 432 (1955).
[3] Analyt. Chemistry **27**, 331 (1955). U.S. Dptm. of Agric., Albany 6, Calif. (USA).
[4] Inform. Quím. analít. **9**, 83—85 (1955). Lab. Servicio Agron. Nacion., Palma de Mallorca (Spanien).

tretender Niederschlag (Palmitin-, Cerotinsäure usw.) wird wieder abfiltriert. Im Filtrat wird die Säurezahl bestimmt. Der Analysenfehler wird vom Verf. mit 5% angegeben. IRMGARD SCHWEITZER

Zur Bestimmung des Ölgehaltes in Raps empfiehlt S. TROËNG[1] die Zerkleinerung der Rapssaat bei Gegenwart von Petroläther in einem Stahlgefäß mit Stahlkugeln vorzunehmen, statt das Material wie früher[2] angegeben im Mörser mit der Hand zu zerkleinern. Verf. beschreibt die hierzu verwandte Apparatur und empfiehlt zur Abtrennung des Öls von den restlichen Samenbestandteilen entweder die Extraktionsmethode mit Hilfe der TWISSELMANN-Apparatur oder eine Filtrationsmethode. Vergleichende Untersuchungen verschiedener Proben mit der Standardmethode nach TWISSELMANN ergaben eine gute Übereinstimmung. Die beschriebene Methode erlaubt ein wesentlich rascheres Arbeiten. DORIS HEILIGMANN

Über die Bestimmung von flüchtigen Fettsäuren in Silage berichten K. E. GLOPPE und H. HVIDSTEN[3]. Zur Anwendung kamen die von W. U. BEHRENS[4] modifizierte Destillationsmethode nach E. DUCLAUX[5] und die papierchromatographische Methode nach E. BROUWER und H. J. NIJKAMP[6], bei der Bromkresolgrün als Indicator und ein Gemisch aus Tetrachlorkohlenstoff und Butanol als Lösungsmittel verwendet wurden. Mit Hilfe der papierchromatographischen Methode konnten neben Essigsäure und Buttersäure noch Propionsäure und Ameisensäure identifiziert werden. Mit beiden Methoden erhielten Verff. eine gute Übereinstimmung. Bei der Bestimmung des Wassergehaltes konnte bei Kartoffelsilage sowohl bei der gewöhnlichen Trockenmethode als auch beim Trocknen im Vakuum und bei Anwendung der Toluoldestillationsmethode ein Verlust an flüchtigen Säuren beobachtet werden. DORIS HEILIGMANN

Y. BIRK und A. BONDI[7] beschreiben *die papierchromatographische Trennung flüchtiger Fettsäuren von Milchsäure und ihre quantitative Bestimmung in Silagen.* Man bringt auf 2 Filterpapierstreifen Tüpfel der Ammoniumsalze der zu untersuchenden Säuren; in Silagen sind es hauptsächlich Essigsäure und Milchsäure. Der eine Streifen wird sofort chromatographiert; er liefert die Summen der beiden Säuren. Den anderen Streifen läßt man bei Raumtemperatur mehrere Stunden liegen, wobei die Ammoniumsalze der flüchtigen Säuren (Ammoniumacetat) sich verflüchtigen. Der beim darauffolgenden Chromatographieren erhaltene Fleck rührt nur von Milchsäure her. — *Ausführung.* 8 Streifen (20 × 25 cm) Whatman-Papier Nr. 1 werden 20 min lang in dem 5% Äthanol enthaltenden Butanolentwickler (s. unten) gewaschen und ohne Berührung mit Metall getrocknet. Wäßrige Lösungen von 1—3% analysenreiner Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure und Milchsäure werden mit 1,5 n Ammoniak auf p_H 8 eingestellt. 200 g der zu untersuchenden Silage füllt man mit Wasser auf 500 ml auf, setzt einige Tropfen Toluol zu und läßt die Mischung 10—20 Std bei Raumtemperatur stehen. Ein aliquoter Teil des Filtrates wird mit 1,5 n Ammoniak auf p_H 8 eingestellt. Auf die 8 Papierstreifen bringt man nun 3 cm vom unteren Rande entfernt, je 5 μl der Vergleichslösungen und der Silagelösung. 4 der so beschickten Streifen läßt man 5—7 Std bei 26—30° C

[1] Fette u. Seifen **57**, 411—413 (1955). Saatzuchtanst. Svalöf (Schweden).

[2] TROËNG, S.: Fette u. Seifen **56**, 784 (1954).

[3] Z. Tierernähr. Futtermittelkunde **10**, 129—134 (1955). Royal Agricult. College of Norway.

[4] Diese Z. **69**, 97 (1926).

[5] Annal. Inst. Pasteur **9**, 265 (1895); vgl. diese Z. **47**, 615 (1908).

[6] Chem. Weekblad **46**, 37 (1950); vgl. diese Z. **132**, 429 (1951).

[7] Analyst (London) **80**, 454—457 (1955). Agricult. Res. Station, Rehovot (Israel).

an der Luft hängen, um die Verdunstung des Ammoniaks und der flüchtigen Säuren zu erreichen; die übrigen 4 Streifen werden sofort mit redest. n-Butanol, das mit 1,5 n Ammoniak gesättigt ist, in Ammoniakatmosphäre aufsteigend chromatographiert, 10—15 min bei Raumtemperatur getrocknet und mit je 20 ml Indicatorlösung besprüht. Diese ist eine 0,08%ige Lösung gleicher Teile Methylrot und Bromthymolblau in einer Mischung von 1 Teil Formalin und 5 Teilen frisch dest. Äthanol; die Lösung wird mit 0,1 n Natronlauge auf p_H 5,2 (mit p_H-Meter ermittelt) eingestellt. Unmittelbar nach dem Besprühen bringt man die Chromatogramme in ein Glas mit 3%igem Ammoniak. Nach kurzer Einwirkung erscheinen die Säureflecken rot auf grünem Grund. Sie werden sofort markiert und ihre Flächen planimetriert. Die 5—7 Std belüfteten Streifen behandelt man auf analoge Weise, sie enthalten nur noch die Milchsäureflecken. Die Flächen der Säureflecken sind proportional der Säuremenge. (Tabellen im Original.) K. Söllner

Fehlerquellen bei der UR-spektroskopischen Bestimmung von Feuchtigkeit in flüssigen Fluorkohlenstoffverbindungen. Eine wesentliche Fehlerquelle ist nach F. J. Versagi[1] die zeitliche Inkonstanz der Absorptionsmeßwerte. Sie ist nach Annahme des Verf. auf Abkühlung der Probe beim Einströmen in die evakuierte Küvette zurückzuführen, wobei sich feine Wassertropfen abscheiden. Diese lösen sich bei Wiederherstellung des Temperaturgleichgewichtes wieder auf, so daß man nach hinreichender Wartezeit (> 3 min) störungsfrei messen kann, und zwar im Bereich von 5—15 ppm. Feuchtigkeit mit einer Genauigkeit von 0,5 ppm. Bei Konzentrationen von über 25—30 ppm. sind die Meßwerte unabhängig vom Feuchtigkeitsgehalt nahezu konstant. H. Specker

Gleichzeitige polarographische Bestimmung von Maleinsäureanhydrid und α-Naphthochinon in rohem Phthalsäureanhydrid. Nach M. Kurata und M. Kubota[2] ist die Bestimmung sehr einfach durchzuführen, wenn in saurer, wäßriger Lösung und mit Zugabe einer bekannten Bleimenge als Leitsubstanz (als Nitrat in 0,1 n Salpetersäure) gearbeitet wird. Die Stufe des Bleis liegt zwischen denen der beiden anderen Depolarisatoren. Alle Stufen sind gut ausgebildet und zwischen 0 und 1,0 mg im Milliliter konzentrationsproportional. K. Cruse

4. Analyse von biologischem Material

Eine Methode zur photometrischen Natriumbestimmung im Blutserum mit Violursäure in wasserfreiem Dimethylformamid (DMF) beschreiben R. F. Muraca und J. P. Bonsack[3]. Natriumviolurat hat in wasserfreiem DMF ein Absorptionsmaximum bei 605 mμ, ebenso das Kaliumviolurat, während die Absorptionsmaxima des Calcium- bzw. Magnesiumsalzes bei 555 bzw. 510 mμ liegen. Die Störung durch diese Ionen eliminiert man durch eine kaliumacetathaltige Reagens- und Vergleichslösung (1,5%ige Lösung von Violursäure in wasserfreiem DMF bis zur Fällung von blauem Kaliumviolurat mit trockenem Kaliumacetat versetzen). Zur Eichung werden Kalium, Magnesium und Calcium enthaltende Modellösungen mit verschiedenen Na-Gehalten benutzt. Die Salze der schwachen Violursäure (pK = 5) bilden sich nur in Abwesenheit von Salzen starker Säuren; deshalb fällt man Chloride, Phosphate und Sulfate mit Silber- bzw. Bariumacetat. Diese beiden Kationen stören nicht; Schwermetallkationen bleiben nach dem Veraschen der

[1] Chemist-Analyst **44**, 48—49 (1955). Mueller Brass Co., Port Huron, Mich. (USA).

[2] Jap. Analyst **4**, 361—365 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Mitsubishi Chem. Ind. Ltd., Kurosaki (Japan).

[3] Chemist-Analyst **44**, 38—42 (1955). Lehigh Univ. Bethlehem, Pa. (USA).

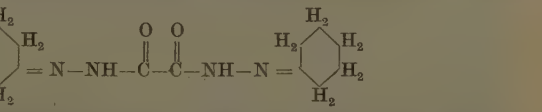
Proben ungelöst zurück. Das Beersche Gesetz ist in Konzentrationsbereichen von 75—200 mval Na/l erfüllt. Die Abweichungen werden mit 4 mval/l angegeben. — *Arbeitsvorslhrift*: 0,4 ml Serum verascht man unter langsamer Temperatursteigerung auf 650° C, nimmt nach Abkühlung mit 1—2 ml Wasser auf und überführt mit 1—2 ml Wasser in ein Zentrifugenglas. Die störenden Anionen fällt man durch tropfenweisen Zusatz von Barium- und Silberacetatlösung. Nach kurzem Erwärmen im Wasserbad zentrifugiert man, wäscht den Niederschlag 3 mal mit wenig Wasser, dampft Filtrat und Waschflüssigkeit auf dem Wasserbad ein und trocknet den Rückstand eine halbe Std. bei 135 bis 140° C. Nach Abkühlung gibt man genau 10,0 ml DMF-Reagens (s.o.) hinzu, vermischt gut und filtriert in eine Küvette. Man mißt die Extinktion bei 605 mμ gegen DMF-Reagens.

H. Specker

Zur Bestimmung des Kaliums in Mikrotomschnitten (16 μ dick) der Nebennieren von Affen und Meerschweinchen eignet sich nach D. Glick, R. H. Swigart, S. N. Nayyar und H. R. Stecklein[1] die Flammenphotometrie. Die Verff. beschreiben zunächst eingehend die histologische Präpariertechnik und anschließend die Kaliumbestimmung, die nach der Entfettung der Proben mit Petroläther vorgenommen wird. Mischungen von Äthanol + Aceton sind zur Entfettung ungeeignet, da sie erhebliche Mengen Kalium lösen. Die entfetteten Präparate werden durch etwa 1stündiges Stehen in 1 ml Wasser extrahiert und die Extrakte im Flammenphotometer bei 768 mμ analysiert. Dieses Verfahren ist der nassen und der trockenen Veraschung vorzuziehen, da bei den Veraschungen Kaliumverluste bis zu 20% auftreten können. Zur Eichung des Gerätes dienen Standard-Kaliumchloridlösungen. Die relative Standardabweichung des Verfahrens wurde aus 9 Messungen zu 1,1% ermittelt. Die Verff. benutzten ein Beckman-Spektralphotometer Modell DU mit Flammenzusatz. Der Kalium- und Fettgehalt ist in den Nebennieren von Affen und Meerschweinchen im wesentlichen gleichartig verteilt.

F. Rosendahl

Zur spektralphotometrischen Bestimmung von Kupfer in Serum haben R. E. Peterson und M. E. Bollier[2] ein Verfahren ausgearbeitet, welches die des blauen Kupferkomplexes mit *Biscyclohexanon-oxalyldihydrazon*



bedient. Das von G. Nilsson[3] gefundene Reagens ist empfindlicher als alle bekannten Kupferreagentien; der Kupferkomplex erleidet durch Fremd-Ionen in den Konzentrationen, wie sie in biologischem Material vorkommen, kaum Störungen. Größere Mengen von Metall-Ionen stören. Auftretende Niederschläge werden durch Zentrifugieren entfernt. Hydroxydniederschläge lassen sich durch Citratzugabe vermeiden. Farbreaktionen ließen sich bei keinem der 48 untersuchten Fremd-Ionen feststellen. Die blaue Farbe des Kupferkomplexes wird in alkalischer Lösung erzeugt, optimale Bedingungen liegen im p_H-Bereich 7,0—9,0. Das Absorptionsmaximum liegt bei 600 mμ. 5 min nach Zugabe des Reagenses ist das Maximum der Farbintensität erreicht; es bleibt unter den angewendeten Bedingungen über 60 min stabil. Die dann eintretende Farbminderung beträgt nur etwa 1%/Std. Für maximale Farbentwicklung ist ein erheblicher Reagensüberschuß (8 Mole Reagens : 1 Mol

[1] J. Histochem. Cytochem. **3**, 6—15 (1955). Univ. Minneapolis, Minnesota (USA).
[2] Analyt. Chemistry **27**, 1195—1197 (1955). Nation. Inst. Health, Bethesda, Md.
[3] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **4**, 205 (1950); vgl. diese Z. **144**, 130 (1955).

Kupfer) erforderlich. Die Empfindlichkeit des Reagenses ist etwa 0,03 ppm.; das Beersche Gesetz wird bis zu Konzentrationen von 4 ppm. befolgt. — *Arbeitsweise.* Man gibt 1 ml Serum oder Plasma (heparinisiert) in ein 10 ml-Reagensglas und fügt 0,7 ml 2 n Salzsäure hinzu. Nach 5—10 min wird 1 ml 20%ige Trichloressigsäure zugesetzt, gemischt und 30 min bei 2500 U/min zentrifugiert. 2 ml der überstehenden Flüssigkeit werden in ein graduiertes Reagensglas (Küvette) übergeführt und mit 1 Tr. 0,1%iger wäßriger Phenolphthaleinlösung versetzt. Unter Schütteln tropft man nun bis zur Rosafärbung (p_H 8,0—8,2) gesätt. Trikaliumphosphatlösung zu (1,0—1,5 ml) und dann bis zur Entfärbung 2 n Salzsäure (1—3 Tr.). Der p_H-Wert liegt jetzt zwischen 7,5 und 7,9. Nach Zugabe von 0,2 ml gesätt. Biscyclohexanon-oxalyldihydrazonlösung in 50%igem Äthanol wird das Volumen mit bidest. Wasser auf 3,5 ml ergänzt, gemischt und die Extinktion nach 5 min, spätestens aber nach 1 Std bei 600 mμ gemessen. In gleicher Weise werden Blindlösungen und Standard-Cu-Verdünnungen behandelt. Die Methode erfaßt das gesamte im Serum vorliegende Kupfer, wie Versuche mit radioaktivem Kupfer beweisen. H. Specker

Zur Bestimmung von Calcium im Serum empfiehlt R. W. R. Baker[1] eine *flammenphotometrische Methode*, die eine schnelle Bestimmung ohne Vorbereitung der Substanz erlaubt. Verf. beschreibt ausführlich den Aufbau des Photometers. Die Bestimmung wird ausgeführt durch Vergleich gegen Standardlösungen unter Verwendung einer Acetylen-Luftflamme und einer Photozelle nach Schwarz. Zur Ausführung selbst wird 1 ml Substanz benötigt, die mit 5 ml 0,2 mMol Lithiumsulfatlösung und 4 ml Wasser verdünnt wird. Vergleichsversuche mit titrimetrischen Methoden ergaben eine gute Übereinstimmung; der durchschnittliche Fehler wird mit bis zu $\pm$ 2% angegeben. Einzelheiten des Verfahrens mögen der Originalarbeit entnommen werden. Doris Heiligmann

Zur Bestimmung von Calcium Magnesium, Zink und Eisen in tierischem Gewebe in einer Veraschungsprobe verfährt R. Hamm[2] nach folgendem Verfahren: 5 g des fein zerkleinerten Untersuchungsmaterials trocknet man in einer Platinschale 30 min bei 110° C, verkohlt es über einem Pilzbrenner und verascht 4 Std bei 550° C im Muffelofen. Die in 4 ml n Salzsäure gelöste Asche — bei nicht vollständiger Lösung erfolgt erneute Veraschung des abfiltrierten Rückstandes — verdünnt man mit Wasser auf 25 ml und gibt diese Lösung auf eine Säule von Lewatit S 100 (Bayer, Leverkusen), das mit 5 n Salzsäure bis zur Eisenfreiheit eluiert und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen wurde, wobei 1,0—1,5 g des Austauschers in eine 8—10 mm weite, 30 cm lange, im oberen Drittel auf 25 mm erweiterte, mit Ablaufhahn versehene Glasröhre zwischen zwei Glaswolleschichten gebracht werden. Nach Nachwaschen mit 25 ml dest. Wasser (0,6 ml/min) wird der Durchlauf in einer Pt-Schale auf etwa 10 ml eingeengt und auf genau 25 ml aufgefüllt. Nun eluiert man im gleichen Tempo 2 mal mit je 6 ml 5 n Salzsäure und 15 ml Wasser und wäscht mit Wasser auf insgesamt 50 ml Eluat nach. *Zur Ermittlung von Calcium* titriert man mit der Mikrobürette 2 ml Eluat, die mit 4 ml n Natronlauge und 15 mg Murexid-Indicator (0,1 g Murexid „Merck", mit 40 g NaCl gemischt) versetzt wurden, mit 0,01 m Titriplexlösung [3,763 g Titriplex „Merck" (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) in 1 l Wasser] (T-L) bis zum Umschlag von Gelbrosa nach Violett. 1 ml T-L $\cong$ 0.200 mg Ca. *Mg* und *Zn* bestimmt man in weiteren 2 ml Eluat, die nach dem Eindampfen zur Trockne auf dem Sandbad (100—150° C) in 1 ml 0,1 n KCl-Lösung aufgenommen werden.

[1] Biochemic. J. 59, 566—571 (1955). Guy's Hosp. Medical School, London, S.E. 1.
[2] Biochem. Z. 327, 149—162 (1955). Bds.-Forsch.-Anst. Fleischwirtsch., Kulmbach.

Nach Überspülen in ein Titriergläschen gibt man 4 Tr. Ammoniak-Ammoniumchloridpuffer (13,5 g NH_4Cl p.a. in 88 ml konz. Ammoniak gelöst, mit Wasser auf 200 ml aufgefüllt), 2 ml 0,1 n KCN-Lösung und 10—15 mg Eriochromschwarz (0,1 g Eriochromschwarz T „Merck" mit 40 g NaCl p.a. verrieben) zu und titriert mit T-L bis zum Umschlag von Violett nach Hellblau (Ca + Mg). Dann fügt man 0,5 ml 5%ige Chloralhydratlösung (zur Zerstörung des Cyanozinkatkomplexes) zu und titriert die wieder violett gewordene Lösung von Violett auf Hellblau (Zn). 1 ml T-L ≅ 0,243 mg Mg = 0,654 mg Zn. Für die Fe-Bestimmung dampft man 10 ml Eluat zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in 5 ml des Durchlaufes auf, gibt 1 ml 4%ige, frisch bereitete wäßrige Hydrochinonlösung und 1 ml 0,5%ige wäßrige o-Phenanthrolinlösung zu und füllt nach 1stündigem Stehen bei 20° C auf 25 ml auf. Mit einem Zeiss-Spektrophotometer bestimmt man bei 510 mμ die Extinktion der 1 cm-Schicht (oder Zeiss-Wechsellichtphotometer, Filter S 50, 1 cm-Schicht) gegen ein Eluat aus der metallionenfreien Auschtauschersäule als Blindwert. Der durch Vergleich mit einer Standardkurve ermittelte Fe-Wert ergibt mit 5 multipliziert die in der Einwaage vorliegende Eisenmenge. K. Söllner

Polarographische Bestimmung von Quecksilber in Urin. Nach H. Kadowaki, K. Okamoto und M. Nakajima[1] läßt sich der Quecksilbergehalt, der nach intravenöser Injektion eines organischen, quecksilberhaltigen Diureticums (Edematrin) mit dem Harn ausgeschieden wird, polarographisch einfach bestimmen, wenn zur Analyse auf den Gesamt-Quecksilbergehalt 20 ml Urin mit 5 ml Gemisch aus Schwefel- und Salpetersäure (1:3) zersetzt, dann mit bekannter Menge Alkali aufgenommen werden und diese Probe — mit Wasser auf 20 ml aufgefüllt — polarographiert wird. Organisch gebundenes Quecksilber wird einfach durch Polarographie der mit dem gleichen Volumen Sörensen-Pufferlösung (p_H 8,4) versetzten Probe ermittelt. K. Cruse

Cyanid, Thiocyanat und α-Oxynitril in Plasma oder Serum lassen sich nach dem von R. B. Bruce, J. W. Howard und R. F. Hanzal[2] abgeänderten Verfahren von W. N. Aldridge[3] *spektrophotometrisch* auf folgende Weise bestimmen: *Cyanid.* Nach Beschickung von *B* (s. Abb. 1) mit genau 5,0 ml 20%iger Trichloressigsäurelösung (TCE) baut man den Apparat zusammen und gibt in *B* 1,0 ml des Untersuchungsmaterials. *A* enthält 25 ml 20%ige Natronlauge, *C* 0,5 ml 0,1 n Natronlauge. Nach 15 min langem Durchsaugen von Außenluft (nicht Laboratoriumsluft!) bei *D* spült man die Capillare in *C* mit 0,5 ml TCE, gibt zum Inhalt von *C* 1 Tr. gesättigtes Bromwasser und mischt. Nach Bindung des überschüssigen Broms durch 0,20 ml Arsenigsäurelösung (2,0 g As_2O_3 erhitzt man unter Rückfluß mit dest. Wasser bis zur Lösung und verdünnt auf 100 ml) entfernt man die letzten Br-Reste durch Einblasen von Luft. Dann setzt man 3,6 ml Pyridin-Benzidinmischung (1 Vol. frisch bereitete, 4%ige wäßrige Benzidinhydrochloridlösung + 5 Vol. einer Mischung von 1 l 60%iger wäßriger Pyridinlösung und 100 ml konz. Salzsäure) zu, läßt 15 min zur Entwicklung des hierbei entstehenden Farbstoffes stehen und bestimmt bei 532 mμ im Beckman DU-Spektrophotometer die Extinktion in 1 cm-Schichtdicke. — *Thiocyanat.* 1 ml des von Cyanid befreiten, durch Whatman Nr. 42-Papier filtrierten Inhaltes von *B* behandelt man auf gleiche Weise. Ist gleichzeitig *α-Oxynitril* anwesend, so verfährt man zunächst wie bei der Ermittlung von Cyanid. Nach Austausch von *C* durch eine zweite Vorlage mit 0,5 ml

[1] J. pharmac. Soc. Japan **75**, 485—489 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kyoto-yakuhin Ind., Ltd. und Univ. Kyoto (Japan).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1346—1347 (1955). Hazleton Labs., Falls Church, Va.

[3] Analyst (London) **69**, 262 (1944); **70**, 474 (1945); vgl. auch diese Z. **140**, 395 (1953).

0,1 n Natronlauge gibt man zum Inhalt von *B* 2,0 ml 10%ige Natronlauge, läßt 5 min lang zur Hydrolyse des Nitriles stehen, säuert durch Zugabe von 7 ml TCE zu *B* an, saugt nochmals 15 min lang Luft durch den Apparat und bestimmt das

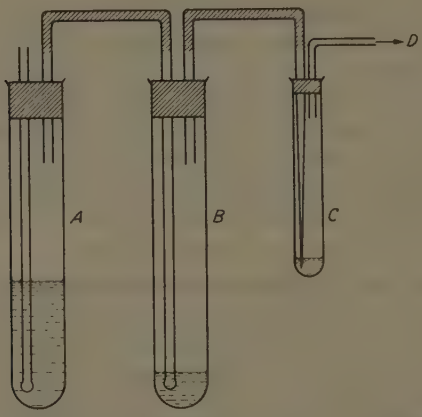


Abb. 1. Apparat zur Cyanidbestimmung — nach BRUCE u. Mitarb.

durch Hydrolyse entstandene Cyanid in *C* wie oben. — Die Eichkurven werden durch sinngemäße Behandlung je einer NaCN- und NH_4SCN-Lösung bekannten Gehaltes erhalten. K. SÖLLNER

Eine colorimetrische Methode der Siliciumbestimmung in biologischem Material mit Phosphatgehalt haben E. J. KING, B. D. STACY, P. F. HOLT, D. M. YATES und D. PICKLES[1] ausgearbeitet. Die Verff. stellen fest, daß bei der Phosphatabtrennung mit basischem Eisenacetat Fehler durch Mitfällung von Silicium oder durch unvollständige Fällung von Phosphat entstehen können. In sehr stark sauren Lösungen wird nur der Silicomolybdänsäurekomplex, nicht aber der Phosphormolybdänsäurekomplex reduziert. Auf dieser Grundlage beruht das neue Siliciumbestimmungsverfahren der Verff., bei dem kleine Mengen Phosphat nicht abgetrennt werden müssen. Eisengehalte, die in Geweben vorkommen, stören nicht. Bei *Siliciumbestimmungen in Urinen mit hohen Phosphatgehalten* können Störungen durch Fällung von Ammoniumphosphormolybdat entstehen. Man entfernt dann PO_4^{3-} mindestens teilweise durch Fällung mit $Ca(OH)_2$ oder zerstört Ammoniak und Harnstoff durch Behandeln mit HNO_2. Die Analysenergebnisse stimmen gut mit gravimetrisch erhaltenen Werten überein. — *Ausführung.* Je nach dem Siliciumgehalt werden 0,05—0,5 g *des zu untersuchenden Gewebes* mit dem 6fachen Gewicht an Soda in einem 25—50 ml-Platintiegel 1—2 Std zur Schmelze erhitzt. Die erstarrte Schmelze löst man in warmem Wasser, kühlt ab, neutralisiert mit 10 n Schwefelsäure auf Kongorot, fügt 0,2 ml im Überschuß zu und verdünnt auf 250 ml (bei sehr geringem Siliciumgehalt nur auf 100 ml). Eine 0,02—0,01 mg Silicium enthaltende Probelösungsmenge gibt man in einen 25 ml-Meßkolben, in andere 25 ml-Meßkolben 2, 5 und 10 ml einer Natriumsilicatlösung bekannten

[1] Analyst (London) 80, 441—453 (1955). Postgr. Medic. School, London W. 12, Univ. Reading und Battersea Polytechnic, London S.W. 11 (England).

Gehaltes (10 mg Si/l) und in einen letzten 25 ml-Meßkolben nur Wasser. Man füllt alle Kolben mit Wasser auf etwa 15 ml auf, fügt überall 2 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung in 1 n Schwefelsäure, nach 10 min 5 ml 10 n Schwefelsäure und 0,5 ml Reagens (s. unten) zu, füllt zur Marke auf und mißt nach 10 min die entstandene Blaufärbung. — *Ausführung bei Siliciumbestimmungen in Urinen.* Man versetzt 0,3 ml Rattenurin hohen Siliciumgehaltes oder 3 ml menschlichen Urins mit 10 ml 0,5%iger Calciumchloridlösung und gesättigter Calciumhydroxydlösung bis Phenolphthalein rot gefärbt wird und verdünnt auf 15 ml. Man gibt etwa 50 mg Aktivkohle zu, erhitzt 15 min auf 70° C und filtriert. Die weitere Bestimmung geschieht wie oben. — Eine zweite Möglichkeit besteht darin, daß man 2 ml Urin mit 1 ml 5%iger Natriumnitritlösung, 2 ml 20%iger Trichloressigsäure, 50 mg Aktivkohle und 1 Tr. Caprylalkohol 5 min lang schüttelt und filtriert. Bei Rattenurin verwendet man 0,5 ml des Filtrates, bei menschlichem Urin 3—4 ml des Filtrates zur Siliciumbestimmung, die wie oben angegeben ausgeführt wird, mit der Abänderung, daß man 2 ml 7%iger Natriummolybdatlösung in n Schwefelsäure an Stelle der Ammoniummolybdatlösung anwendet. — *Reagens.* Man stellt eine 0,2%ige Lösung von 1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure in einer Lösung her, die 2,4% Natriumsulfitlösung ($Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$) und 12% Natriummetabisulfitlösung enthält. K. Brodersen

Bei der Bestimmung von Blei in Urin vermeiden W. M. McCord und J. W. Zemp[1] das übliche Eindampfen und Veraschen bzw. das Ausfällen von Pb als Bleiphosphat; statt dessen extrahieren sie das Blei als Jodid mit Methylisopropylketon nach Ph. W. West und J. K. Carlton[2]. Von den meisten anderen Schwermetallen wird das Blei durch Extraktion mit Dithizon in Chloroform bei Gegenwart von Citrat und Cyanid und von Wismut durch Zurückführen in wäßrige Lösung bei p_H 3,4 nach K. Bambach[3] abgetrennt. Schließlich wird das Blei als Dithizonverbindung colorimetrisch bestimmt. — *Ausführung.* Um emulsionsbildende Stoffe aus dem Urin zu entfernen, kocht man 100 ml mit 10 ml konz. Salpetersäure 20 min unter Rückfluß und extrahiert nach dem Abkühlen dreimal mit je 25 ml Äther, welchen man danach verwirft. Hierauf fügt man zu dem Urin 10 ml gesättigte Kaliumjodidlösung und schüttelt dreimal mit je 10 ml vorher mit 5%iger Salzsäure gesättigtem Methylisopropylketon aus. Aus den vereinigten Ketonextrakten zieht man das Blei durch Schütteln mit 50 ml 0,5%iger Natronlauge heraus, bringt mit Salpetersäure den p_H-Wert auf 9,5—10,0 (Indicator Thymolblau, 0,1% in Wasser), fügt 10 ml 5%ige Ammoniumcitrat- und 10 ml 2%ige Natriumcyanidlösung dazu, bringt notfalls wieder auf p_H 9,5—10,0 und extrahiert so oft mit je 20 ml Dithizonlösung in Chloroform (2,5 mg/100 ml), bis die grüne Dithizonfarbe bestehen bleibt. Die vereinigten Chloroformauszüge schüttelt man mit 25 ml Pufferlösung vom p_H 3,4 durch (9,1 ml konz. Salpetersäure auf 500 ml mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak auf p_H 3,4 gebracht, dazu 25 ml 0,2 m Lösung von saurem Kaliumphthalat + 4,98 ml 0,2 m Salzsäure, alles zusammen auf 1 l verdünnt). Hatte man den Urin mehr als einmal mit 20 ml Dithizonlösung (entsprechend 187 μg Pb) ausschütteln müssen, so verdünnt man nun mit mehr Pufferlösung von p_H 3,4 und arbeitet mit einem aliquoten Teil weiter. Man gibt 75 ml ammoniakalische Cyanidlösung (14%iges Ammoniak + 1%ige Natriumsulfitlösung + 2%ige Natriumcyanidlösung im Volumenverhältnis 5:1:1) hinzu, um auf p_H 11,5 zu bringen, und schüttelt das Blei mit 25 ml Dithizonlösung aus, wobei das überschüssige Dithizon größtenteils als Alkaliverbindung in die wäßrige Schicht übergeht. Die vom Blei-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1171—1172 (1955). Medical. Coll., Charleston, S.C.

[2] Anal. chim. Acta **6**, 406 (1952); vgl. diese Z. **138**, 275 (1953).

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 400 (1939); vgl. diese Z. **121**, 296 (1941).

dithizonat rote Chloroformschicht colorimetriert man bei 510 mμ. Den Blindwert ermittelt man, indem man von 25 ml 1%iger Salpetersäure ausgehend den ganzen Analysengang wiederholt. F. NEUMANN

Methoden zur Bestimmung von Arsenspuren in devitalisierten Zähnen mit Hilfe von radioaktivem As beschreiben H. GÖTTE und J. A. HATTEMER[1]. Unter anderem wird untersucht, wieviel Arsen im Laufe der Zeit aus devitalisierten Zähnen herausdiffundiert. Dazu wird der Arsengehalt solcher Zähne bestimmt, die 2 bis 5 Jahre nach der Devitalisation extrahiert worden waren. 5 derartige Zähne werden zusammen mit 5 nicht mit Arsen behandelten, extrahierten Zähnen sowie 2 As-Standarden (10 und 100 μg) in Polyäthylenröhrchen eingeschlossen, 30 Std im Reaktor mit 10^{12} Neutronen/sec/cm^2 bestrahlt und das gebildete ^{76}As (Halbwertszeit 27,8 Std) wie folgt abgetrennt. Das Zahnmaterial ist nach Bestrahlungsende 40 Std zu lagern, damit gebildetes, radioaktives ^{24}Na abklingen kann. Dann fügt man 50 mg As_2O_3 als Träger zu, löst in Salpetersäure, dampft zur Trockne und nimmt mit heißem Wasser auf. Aus dieser Lösung läßt sich elementares Arsen mit Ammoniumhypophosphit fällen und so von Na-, Ca- und P-Aktivitäten trennen. Das so gewonnene Arsen wird in Salzsäure und Wasserstoffperoxyd gelöst und ebenso wie aliquote Teile der Standardlösungen, denen ebenfalls 50 mg inaktives As als Träger zugesetzt waren, nach dem von J. IRVINE jr.[2] beschriebenen und von A. A. SMALES und B. D. PATE[3] auf radioaktives Arsen angewandten Verfahren erst oxydierend, dann reduzierend destilliert. Das als Chlorid destillierende und so von anderen Elementen abgetrennte Arsen fällt man im Destillat mit Ammoniumhypophosphit, bestimmt die Ausbeute und mißt es im GM-Zähler. Die Menge x des im Zahn vorhandenen Arsens ergibt sich nach Abzug einer mitgerissenen ^{32}P-Aktivität und Korrektur auf die Gesamtträgermenge nach folgender Formel: $x = \frac{\text{Zählrohraktivität des Arsens im Zahn}}{\text{Zählrohraktivität im Standard}} \cdot$ Menge des Arsens im Standard. Die erhaltenen Arsenwerte sind tabelliert; sie lassen erkennen, daß das Arsen im Laufe der Zeit aus Zahnsubstanz wieder herausdiffundiert. F. WEIGEL

Die colorimetrische Bestimmung von Wismut in Harn kann nach E. FLOTOW[4] auf folgende Art durchgeführt werden: 50 ml Harn, 2 ml konz. Schwefelsäure und 5 ml konz. Salpetersäure werden in einem 250 ml-Kjeldahl-Kolben unter öfterem Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure eingedampft, bis der Rückstand farblos ist. Nach Auffüllen auf 10 ml und gegebenenfalls Zentrifugieren werden 5 ml der Lösung mit 6 Tr. 1%iger Natriumhydrogensulfitlösung (zur Reduktion von Eisen) und nach Umschütteln mit 5 Tr. 20%iger Kaliumjodidlösung versetzt. Die innerhalb von 15 min bis 2 Std auftretende Gelbfärbung wird gegen eine Wismutstandardlösung ausgewertet. Diese stellt man durch Verdünnen von 10 ml einer 0.1‰igen Lösung von Wismut (als Nitrat oder Subnitrat) in verdünnter Salpetersäure auf 100 ml her. Mit der Verdünnungsreihe 0,1 ml (1 μg Bi) bis 5 ml (50 μg Bi) führt man die oben beschriebene Reaktion durch. Nach mehr als 2stündigem Stehen der Lösungen treten Farbvertiefungen infolge Oxydation auf. Für die Bestimmung von Wismut in Vollblut ist die Methode nicht geeignet, da dessen Eisengehalt nicht kompensiert werden kann. K. SÖLLNER

[1] Z. Naturforsch. **10b**, 343—345 (1955). Max-Planck-Inst. Chemie und Univ. Mainz.

[2] J. physic. Chem. **46**, 910 (1942).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 717 (1952); Analyst (London) **77**, 188, 196 (1952); vgl. diese Z. **139**, 205, 206, 207 (1953).

[4] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **94**, 178—179 (1955). Bez.-Hyg.-Inst., Dresden.

Zur Mikrobestimmung von Chrom in kleinen Mengen biologischen Materials veraschen CH. H. GROGAN, H. J. CAHNMANN und E. LETHCO[1] die Probe naß oder trocken, oxydieren mit Hypobromit und ermitteln das Chrom spektrophotometrisch mit 1,5-Diphenylcarbohydrazid, welches damit eine rotviolette Komplexverbindung bildet. Nach dem Verfahren, welches sich zur *Chrombestimmung in Eiweiß, Plasma, Serum, Urin* eignet, können täglich 60 Analysen ausgeführt werden. 0,1—5 μg Cr in 10 μl bis 10 ml lassen sich mit einer Genauigkeit von 0,02—0,06 μg erfassen. — *Ausführung.* Für die nasse Veraschung versetzt man die Probe mit 0,5 ml Salpetersäure und 2—4 Tr. Perhydrol, engt nach 20—30 min auf dem Wasserbad ein, verascht dann vollständig mit Salpetersäure und dampft die Säure zum Schluß ab. — Um trocken zu veraschen, erhitzt man im Laufe von 2—4 Std auf 420—460° C und läßt über Nacht bei dieser Temperatur stehen. Den Rückstand der trockenen oder nassen Veraschung löst man in 4—5 ml bidest. Wasser, gegebenenfalls unter Zugabe von Salpetersäure, die aber wieder abgedampft werden muß, und gibt 0,5 ml Natriumhypobromitlösung[2] zur wäßrigen Lösung. Dann erhitzt man 10 bis 20 min im schwach siedenden Wasserbad, tropft 12,5%ige Schwefelsäure, in der reduzierende Substanzen vorsichtig mit $KMnO_4$-Lösung entfernt wurden, zu bis zum p_H-Wert 1,3—1,7, bringt die Lösung in einen 25 ml-Meßkolben, entfärbt das freie Brom mit 0,5 ml Phenolwasser, fügt 1,0 ml einer 1,5-Diphenylcarbohydrazidlösung[2] hinzu, füllt auf und mißt die Absorption in einem Spektrophotometer bei 543 mμ. G. DENK

Für die Chloridbestimmung im Blutserum, Liquor cerebrospinalis und im Urin empfiehlt H. ROSENMUND[3] die potentiometrische Methode, da sie vor allem bei Reihenbestimmungen genauer und rationeller als die gewöhnlichen Titrationsmethoden ist. Der Verf. gibt eine ausführliche Beschreibung der Arbeitsweise mit Hilfe einer Chloridbestimmungsapparatur mit Magnet- oder Luftrührer und dem Röhrenvoltmeter „Titriskop" (Metrohm A.G., Herisau, Schweiz). Indicatorelektrode ist ein Silberdraht oder ein Silberblech, Bezugselektrode eine Quecksilber-Quecksilber(I)-sulfatelektrode, die mit gesätt. K_2SO_4-Lösung gefüllt ist. Die Bestimmung wird mit 0,2 ml Untersuchungsflüssigkeit ausgeführt. Man verdünnt mit 0,5 ml Wasser, säuert mit 1—2 Tr. 50%iger Schwefelsäure an und titriert mit 0,01 n $AgNO_3$-Lösung. Die Einzelheiten der Arbeit mögen im Original eingesehen werden. H. SPERLICH

Bei der Bestimmung von proteingebundenem Jod entstehen Verluste, wenn während der trockenenen oder nassen Verbrennung im Verhältnis zur Jodmenge zu wenig organische Substanz vorhanden ist, z. B. wenn der Jodgehalt des Blutserums 500 μg/100 ml übersteigt. Um solche Fälle rechtzeitig zu erkennen, wenden M. SAMSON, H. BROWN und S. EICHEN[4] den folgenden einfachen Test an, wobei sie von der katalytischen Wirkung von Jod auf die Oxydation von arseniger Säure durch Cer(IV)-Lösung Gebrauch machen. Einen Tropfen (= 0,05 ml) Serum und 2 Tr. 4 n Sodalösung trocknet man in einem schwer schmelzbaren Reagensglas ein (Ultrarotheizer), verascht während 2½ Std bei 600° C, nimmt den Rückstand in 2 Tr. 4 n Salzsäure auf, fügt 1 Tr. 0,15 n arsenige Säure, nach 10 min 1 Tr. 0,065 n Cer(IV)-ammoniumsulfatlösung hinzu und läßt 5 min stehen. Ist danach die Ce^{4+}-Lösung entfärbt, so enthält das Serum über 400 μg Jod in 100 ml. F. NEUMANN

[1] Analyt. Chemistry **27**, 983—986 (1955). Nation. Inst. Health, Bethesda, Md.

[2] CAHNMANN, H. J., and R. BISEN: Analyt. Chemistry **24**, 1341 (1952); vgl. diese Z. **141**, 234 (1954).

[3] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **74**, 537—542 (1955). Kantonspital Zürich (Schweiz).

[4] Clin. Chemistry **1**, 269—272 (1955). The Samson Labs., Philadelphia, Pa. (USA).

Eine photometrische Methode der Eisenbestimmung im Blut beschreiben R. C. DICKENMAN, B. CRAFTS und B. ZAK[1]. Mit Natriumchlorat-Perchlorsäure wird das im Hämoglobin komplex gebundene Eisen oxydiert und gleichzeitig das Eiweiß niedergeschlagen. Nach Filtration wird die Eisen(III)-Ionen enthaltende Lösung mit Ascorbinsäure reduziert und gepuffert, das entstandene Eisen(II) wird mit α,α'-Dipyridyl oder o-Phenanthrolin in den bekannten farbigen Komplex übergeführt, der dann photometriert wird. — *Ausführung.* Man versetzt 0,5 oder 1,0 ml Oxalatblut in einer 25 ml-Proberöhre mit 10 ml Chlorat-Perchlorsäurelösung, die hergestellt wird, indem man eine eisgekühlte Lösung von 3,2 g $NaClO_3$ in 500 ml Wasser mit 85 ml 72%iger eisgekühlter Perchlorsäure vorsichtig vermischt. Die bedeckte Röhre wird 8 min in ein siedendes Wasserbad getaucht, dann im Eisbad gekühlt. Man filtriert durch ein feinporiges Filter (Whatman Nr. 42), wäscht mit kleinen Mengen Waschlösung (82 ml 72%iger Perchlorsäure auf 1 l verdünnt) und fängt Filtrat und Waschflüssigkeiten unmittelbar in einem 100 ml-Kolben auf, der 20 ml gepufferte α,α'-Dipyridyl- oder o-Phenanthrolinlösung (s. unten) und 5 ml frisch hergestellte 1%ige Ascorbinsäurelösung enthält. Nach dem Auffüllen zur Marke mißt man bei 508 mμ und entnimmt den Eisenwert einer mit Eisensulfatlösung aufgestellten Eichkurve, die im Bereich 0 bis über 500 μg Fe/100 ml geradlinig ist. — *Gepufferte Reagenslösung.* Man mischt eine Lösung von 300 g Natriumacetat in 700 ml eisenfreiem dest. Wasser mit der Lösung von 1 g α,α'-Dipyridyl oder o-Phenanthrolin in 200 ml Wasser und füllt das Gemisch mit Wasser zu 1 l auf. H.-F. KURANDT

Zur Bestimmung von Äthylalkohol im Blut geben S. KAYE und H. B. HAAG[2] eine Arbeitsvorschrift an, die, wie viele andere Untersuchungsmethoden zur Bestimmung von Blutalkohol, ebenfalls auf der Oxydation von Äthylalkohol durch

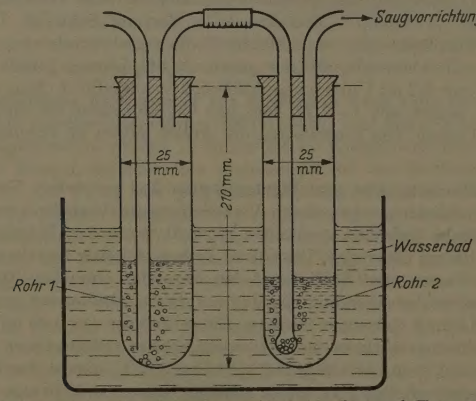


Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung von Alkohol im Blut nach KAYE und HAAG

Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung beruht. Die Methode eignet sich auch zur *quantitativen Bestimmung von Alkohol in Rückenmarksflüssigkeit, Harn* usw. — *Reagentien.* a) Kaliumdichromatlösung. Eine Lösung von 3,70 g Kaliumdichromat in etwa 150 ml dest. Wasser versetzt man vorsichtig und unter Kühlung mit

[1] Arch. Biochem. Biophysics **53**, 381—386 (1954). Wayne Univ. u. Detroit Receiving Hosp., Detroit, Mich. (USA).

[2] J. Forensic Med. **1**, 373—381 (1954). Medical College of Virginia (USA).

280 ml Schwefelsäure und füllt mit dest. Wasser zu 500 ml auf. b) Siliconlösung. 1 Teil „silicone anti-foam A" (Dow Chemical Co.) vermischt man mit 25 Teilen Paraffinöl. c) SCOTT-WILSON-Reagens. Zu einer Lösung von 5 g Quecksilbercyanid in 300 ml dest. Wasser fügt man unter Rühren eine abgekühlte Lösung von 90 g Natriumhydroxyd in 300 ml dest. Wasser. Danach versetzt man die Mischung — ebenfalls unter Rühren — mit einer Lösung von 1,5 g Silbernitrat in 200 ml dest. Wasser. Bei etwa auftretenden Trübungen ist die Lösung zu filtrieren. d) Alkoholtestlösung. In einen Meßkolben von 100 ml Inhalt bringt man etwa 50 ml dest. Wasser, fügt mit Hilfe einer Mikrobürette genau 2,53 ml absoluten Äthylalkohol hinzu und füllt bis zur Marke mit dest. Wasser auf. — *Ausführung.* Zur Bestimmung füllt man Rohr 1 (vgl. Abb. 1) mit 4 ml Blut, 4 ml SCOTT-WILSON-Reagens, 2 ml dest. Wasser und 1 Tr. Siliconlösung zur Verhinderung des Schäumens. In Rohr 2 pipettiert man genau 9 ml der schwefelsauren Kaliumdichromatlösung. Jetzt hängt man die verschlossenen Teströhren in ein zum Sieden erhitztes Wasserbad, verbindet mit einer Saugvorrichtung und leitet langsam aber gleichmäßig einen Luftstrom etwa 15—20 min lang durch die Apparatur. Zur besseren Zerteilung der Luftblasen in der Dichromatlösung ist es zweckmäßig, das Ende des Einleitungsrohres von Rohr 2 mit einer kugelförmigen, durchlöcherten Erweiterung zu versehen. Nach beendeter Aspiration kühlt man die Kaliumdichromatlösung auf Zimmertemperatur ab und füllt mit dest. Wasser zu genau 10 ml auf. Mit einem aliquoten Teil dieser Lösung führt man die Messung im Spektralphotometer bei 605 mμ durch und bestimmt mittels einer Eichkurve den Gehalt an Äthylalkohol in Prozenten. Eine Leerbestimmung setzt man mit alkoholfreiem Blut an. Zur Aufstellung der Eichkurven versetze man jeweils 4 ml Normalblut mit entsprechenden Mengen einer Alkoholtestlösung und verfahre in der beschriebenen Weise. — Man muß berücksichtigen, daß verschiedene Substanzen, die im Blut vorkommen können, die Alkoholbestimmung stören, wenn sie in genügender Menge zugegen sind. Dazu gehören u. a. Methanol, Propanol, Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton. Die Verff. geben geeignete Methoden zum Nachweis dieser und einiger anderer Stoffe an. B. SCHÜHLEIN

Den Nachweis von Aceton in Ausatemluft — besonders in der von Diabetikern — führen R. DYBKÆR und O. SYLVEST[1] folgendermaßen durch: Eine Glasröhre mit Luftverteiler, wie sie für die Ureasemethode von VAN SLYKE und CULLEN zur Bestimmung von Harnstoff in Blut verwendet wird, wird durch einen Gummischlauch mit einem Mundstück verbunden, durch das die Versuchsperson 1—2 min lang Ausatemluft bläst. Die Röhre steckt in einem Reagensglas mit 2 ml einer durch Erwärmen auf 60—70° C bereiteten 0,2%igen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazon in 2 n Salzsäure. Bei Anwesenheit von viel Aceton in der Ausatemluft bilden sich in der Reagenslösung nach kurzer Zeit feine gelbe Kristalle von Acetondinitrophenylhydrazon (I). Geringere Mengen Aceton lassen sich nachweisen, indem das Reagens nach der Beatmung mit 2 ml Kohlenstofftetrachlorid kräftig durchgeschüttelt wird. Dieses färbt sich bei positiver Reaktion deutlich gelb. Sind nur sehr geringe Mengen Aceton vorhanden, so kann der Übergang von I in CCl_4 durch Zusatz von 2 ml 5 n Natronlauge beschleunigt werden. Die Empfindlichkeit des Nachweises beträgt 0,008—0,01 mg Aceton. Bei Diabetikern läßt sich nach diesem Verfahren der Abfall der Acetonkonzentration nach Verabreichung einer Insulininjektion deutlich feststellen. Acetaldehyd reagiert ebenso wie Aceton. Acetaldehyd kann bei Patienten vorkommen, die mit Tetraäthylthiuramdisulfid (Antabus) behandelt wurden. K. SÖLLNER

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. 6, 311—321 (1954). Sundby Hosp. und De Gamles By, Kopenhagen (Dänemark).

Die Bestimmung der verschiedenen Fettsäuren im Blut beschreibt N. A. PIKAAR[1]. Zur Bestimmung der Gesamtfettsäuren werden zweimal 2 ml Serum mit Alkohol-Äther nach BLOOR extrahiert und beide Extrakte mit n alkoholischer Lauge verseift. In alkalischem Milieu wird das Unverseifbare mit Petroläther ausgezogen. Nach Ansäuern werden die Fettsäuren mit Petroläther extrahiert und mit 0,004 n alkoholischer Lauge unter Einleiten von Stickstoff titriert. Die aus den beiden Fettsäurebestimmungen stammenden Seifen werden vereinigt und für die Bestimmung der gesättigten Fettsäuren verwendet. Dazu werden die ungesättigten Fettsäuren mit $KMnO_4$ in alkalischem Milieu oxydiert, die unversehrt bleibenden gesättigten Fettsäuren werden nach Ansäuern mit Petroläther ausgeschüttelt und zur chromatographischen Analyse eingeengt. Diese erfolgt nach einer Variante der verteilungschromatographischen Methode von J. BOLDINGH[2], bei der die feste Phase aus in neutralem Öl gequollenem Gummi und die bewegliche Phase aus verschiedenen Aceton-Wasserverdünnungen besteht. Jede der dabei gewählten Verdünnungen soll eine bestimmte Fettsäure eluieren, sofern sie geradzahlig und unverzweigt sind. Die ungesättigten Fettsäuren werden spektrophotometrisch bestimmt. Aus 2 ml Serum wird das Fett wie oben beschrieben unter Zufügen von Hydrochinon extrahiert, verseift und vom Unverseifbaren befreit. Die Fettsäuren werden nach Ausschütteln mit Petroläther auf 100 ml aufgefüllt. Davon werden 30 ml eingedampft, der Rückstand wird in 10 ml absolutem Methanol aufgenommen und im Spektrophotometer gemessen. Zweimal 30 ml werden in besonderen Gläsern eingedampft und nach Zufügen von 0,5 ml 21%iger äthylenglykolischer Kalilauge 15 min auf 180° C erhitzt. Die Seifen werden dann in 10 ml absolutem Methanol aufgelöst, ihre Absorptionsmaxima werden bei 233, 268, 315, 346 und 375 mμ gemessen. Mit Hilfe dieser Extinktionen sind die Fettsäuren mit 2, 3, 4, 5 und 6 isolierten Doppelbindungen bestimmbar. Die Ölsäure muß aus der Differenz ermittelt werden. L. ACKER

Die papierchromatographische Bestimmung nichtflüchtiger organischer Säuren in Urin beschreiben R. NORDMANN, O. GAUCHERY, J.-P. DU RUISSEAU, Y. THOMAS und J. NORDMANN[3] ausführlich im Anschluß an eine frühere kurze Veröffentlichung[4]. Die Entwicklung erfolgt nach bekannter Technik unter Verwendung von absolutem Äthanol-Ammoniak (22° Bé)-Wasser (80:5:15) oder Propanol-Eucalyptol-Ameisensäure (50:50:20) mit etwas Wasser. Die Arbeit enthält Tabellen mit den für beide Entwicklungssysteme ermittelten R_f-Werten von 102 organischen Säuren sowie die für den allgemeinen Nachweis und die Erkennung von Aminosäuren, Ketosäuren, Phenolsäuren, Uronsäuren, Phosphorderivaten, Purinen, aromatischen Aminoderivaten, Imidazolderivaten, Guanidylabkömmlingen und Hippursäure anwendbaren Sprühreagentien, außerdem 50 einschlägige Literaturzitate. K. SÖLLNER

[1] Chem. Weekbl. **1955**, 639—641 [Holländisch]. Univ.-Klinik Utrecht (Holland).

[2] Recueil trav. chim. Pays-Bas **69**, 247 (1950); vgl. diese Z. **136**, 374 (1952).

[3] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **36**, 1641—1654 (1954). Clinique chirurgicale de la Salpêtrière, Paris.

[4] NORDMANN, R., O. GAUCHERY, J.-P. DU RUISSEAU, Y. THOMAS et J. NORDMANN: C. R. Acad. Sci. (Paris) **238**, 2459—2461 (1954); Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **36**, 1461—1471 (1954); vgl. diese Z. **148**, 57 (1955).